Современный
Гуманитарный
Университет

Дистанционное образование

0619.02.03;1

Рабочий учебник

Фамилия, имя, отчество _____

Факультет _____

Номер контракта _____

ФИЗИКА

ЮНИТА 2

ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ

Москва 2002

15-00 час. по
фрацузи.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ДИДАКТИЧЕСКИЙ ПЛАН 5
ЛИТЕРАТУРА 6
ПЕРЕЧЕНЬ УМЕНИЙ 7
ТЕМАТИЧЕСКИЙ ОБЗОР 9
1. Исходные понятия и определения термодинамики и молекулярной физики 9
1.1. Введение. Тепловое движение 9
1.2. Статистический и термодинамический методы исследования 11
1.3. Термодинамические системы. Термодинамические параметры и процессы 12
1.4. Опытные законы идеального газа 15
1.5. Уравнение Клапейрона – Менделеева 17
2. Молекулярно-кинетическая теория газов 20
2.1. Барометрическая формула. Распределение Больцмана . . 20
2.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов 22
2.3. Закон распределения молекул идеального газа по скоростям и энергиям теплового движения 26
3. Основы термодинамики 29
3.1. Число степеней свободы молекулы. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул 29
3.2. Работа и теплота 32
3.2.1. Работа 32
3.2.2. Теплота 34
3.3. Первое начало термодинамики 35
3.4. Теплоемкость 36
3.5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам 38
3.5.1. Изохорный процесс 38
3.5.2. Изобарный процесс 39
3.5.3. Изотермический процесс 40
3.6. Адиабатический процесс. Политропный процесс 41
3.7. Обратимые и необратимые процессы 44
3.8. Энтропия и ее статистическое толкование 46
3.9. Второе начало термодинамики 49
3.10. Тепловые двигатели и холодильные машины. Цикл Карно и его КПД для идеального газа 50
4. Физическая кинетика 54

4.1. Явления переноса в термодинамически неравновесных системах 54
4.2. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул 55
4.3. Теплопроводность 56
4.4. Диффузия 57
4.5. Внутреннее трение (вязкость) 58
4.6. Вакуум 59
5. Реальные газы, жидкости и твердые тела 62
5.1. Силы и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия 62
5.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса 64
5.3. Внутренняя энергия реального газа 69
5.4. Эффект Джоуля — Томсона 70
5.5. Сжижение газов 72
5.6. Свойства жидкостей. Поверхностное натяжение 74
5.7. Капиллярные явления 77
5.7.1. Смачивание 77
5.7.2. Давление под искривленной поверхностью жидкости 79
5.7.3. Поведение жидкостей в капиллярах 81
5.8. Кристаллы 82
5.8.1. Монокристаллы 82
5.8.2. Поликристаллы 83
5.9. Типы кристаллических твердых тел 83
5.9.1. Кристаллографический метод классификации кристаллов 84
5.9.2. Физический метод классификации кристаллов 85
5.10. Теплоемкость твердых тел 88
5.11. Аморфные тела 90
5.12. Фазовые переходы 91
5.12.1. Фазовые переходы I рода 91
5.12.2. Фазовые переходы II рода 92
5.13. Диаграмма состояния. Тройная точка 92
ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ .....
ТРЕНИНГ УМЕНИЙ .....
ГЛОССАРИЙ*

* Глоссарий расположен в середине учебного пособия и предназначен для самостоятельного заучивания новых понятий.

ДИДАКТИЧЕСКИЙ ПЛАН

Понятия и определения термодинамики и молекулярной физики. Тепловое движение. Статистический и термодинамический методы исследования. Термодинамические системы. Термодинамические параметры и процессы.Законы идеального газа. Уравнение Клапейрона – Менделеева.

Молекулярно-кинетическая теория газов. Барометрическая формула. Распределение Больцмана. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов. Закон распределения молекул идеального газа по скоростям и энергиям теплового движения.

Основы термодинамики. Число степеней свободы молекулы. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул. Работа и теплота. Первое начало термодинамики. Теплоемкость. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам. Адиабатический процесс. Политропный процесс.

Обратимые и необратимые процессы. Энтропия, ее статистическое толкование. Второе начало термодинамики. Тепловые двигатели и холодильные машины. Цикл Карно и его КПД для идеального газа.

Физическая кинетика. Явления переноса в термодинамически неравновесных системах. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул. Вакуум. Свойства раразреженных газов.

Реальные газы, жидкости и твердые тела. Силы и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия. Уравнение Ван-дер-Ваальса. Внутренняя энергия реального газа. Эффект Джоуля –Томсона. Сжижение газов. Свойства жидкостей. Поверхностное натяжение. Капиллярные явления. Твердые тела. Типы кристаллических твердых тел. Теплоемкость твердых тел. Аморфные тела. Фазовые переходы I и II рода. Диаграмма состояния. Тройная точка.

ЛИТЕРАТУРА

Базовая

1*. Трофимова Т.И. Курс физики. М., Высшая школа. 2000.

2*. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. М., Высшая школа. 2000.

Дополнительная

3. Бабаджан Е.И., Гервидс В.И., Дубовик В.М., Нерсесов Э.А. Сборник качественных вопросов и задач по общей физике. М., Наука. 1990.

4. Базаров И.П., Термодинамика. М., Высшая школа, 1998.

5. Савельев И.В. Курс общей физики. Кн. 3. Молекулярная физика и термодинамика. М., Наука. 1998.

6. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. М., Наука. 1998.

7. Стрелков С.П., Сивухин Д.В., Угаров В.А., Яковлев И.А. Сборник задач по общему курсу физики. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика. М., Наука. 1998.

Примечание. Знаком (*) отмечены работы, на основе которых составлен тематический обзор.

ПЕРЕЧЕНЬ УМЕНИЙ

Умение	Алгоритм
2	3
Решить задачу по теме: «Основы молекулярно-кинетической теории»	1. По известным из таблицы Д.И. Менделеева, относительным атомным массам определить относительную молекулярную, а затем молярную массу по формуле $M=10^{-3}M_r$ кг/моль, где M – молярная, M_r – относительная атомная (молекулярная) масса. 2. Определить: • количество вещества $\nu=\frac{m}{M}$; • число атомов (молекул) в нем $N=\frac{m}{M}N_A$; • определить массу отдельных молекул $m_0=\frac{M}{N_A}$.
Решить задачу на уравнение состояния идеального газа	1. Установить, какие газы участвуют в тех или иных процессах и отметить каждое состояние газа. 2. Для каждого состояния каждого газа составить уравнение Менделеева-Клапейрона. Если дается смесь газов, то это уравнение составляется для каждого компонента. Связь между значениями давления отдельных газов и результирующим давлением устанавливается законом Дальтона. 3. Записать математически дополнительные условия задачи и решить полученную систему уравнений относительно искомой величины.
Решить задачу на уравнение теплового баланса	1. Установить, у каких тел внутренняя энергия уменьшается, а у каких увеличивается. 2. Установить, происходит ли в процессе теплообмена агрегатное превращение. 3. Составить уравнения: • $Q_{полученное}=\sum_{i=1}^{n}\Delta u'_i$ - для тел, энергия которых уменьшается; • $Q_{отданное}=\sum_{i=1}^{n}\Delta u_i$ - для тел, энергия которых увеличивается. Если задан КПД, то его нужно ставить сомножителем перед $Q_{отданное}$. 4. Согласно закону сохранения энергии приравнять полученные суммы.

1	2	3
4	Решить задачу по теме: «Первое начало термодинамики»	1. Выделить отдельные состояния газа и записать параметры для этих состояний. 2. Записать уравнения для выделенных состояний. 3. Определить процессы перехода газа. 4. Записать выражение *первого начала* термодинамики для каждого процесса. 5. Составить систему уравнений, проверить число неизвестных и решить ее.
5	Построить графики изопроцессов	1. Определить функциональную зависимость параметра по оси Y от параметра по оси X по виду графика. 2. Подставить эту функцию в уравнение Менделеева-Клапейрона, выразить необходимый параметр. 3. Построить график.
6	Решить задачу графическим путем	1. Проанализировать каждый процесс по плану: • Название процесса; • Как изменяются термодинамические параметры; • Подводится или отводится теплота; • Совершает ли газ работу; • Как изменяется внутренняя энергия. 2. Учитывая анализ и вид графиков отдельных изопроцессов, перестроить графики цикла.

ТЕМАТИЧЕСКИЙ ОБЗОР*

1. ИСХОДНЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИКИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФИЗИКИ

1.1. Введение. Тепловое движение

Вещество - вид материи, совокупность дискретных образований, обладающих массой покоя (элементарные частицы, атомы, молекулы). В зависимости от внешних условий вещество может находится в различных **агрегатных состояниях**, переходы между которыми сопровождаются скачкообразным изменением ряда физических свойств.

Зависимости агрегатных состояний и свойств тел от их строения, взаимодействия между частицами, из которых состоят тела, и характера движения частиц изучает раздел физики - молекулярная физика.

Все тела состоят из атомов или молекул, находящихся в непрерывном хаотическом тепловом движении. Теория строения вещества, базирующаяся на этих представлениях, называется молекулярно-кинетической. Во второй половине прошлого столетия в работах английского физика Д. Джоуля (1818-1889), немецкого физика Р. Клаузиуса (1822-1888), английского физика Дж. Максвелла (1831-1879), австрийского физика Л. Больцмана (1844-1906) и других молекулярно-кинетическая теория строения и свойств вещества получила всестороннее развитие и применение во многих областях физики и химии. Экспериментальной проверкой правильности молекулярно-кинетической теории явилось объяснение на ее основе броуновского движения, процессов диффузии, теплопроводности и других явлений.

Современная **молекулярно-кинетическая теория строения вещества** – теория, в основе которой лежат три положения, подтвержденные экспериментально и теоретически: все тела состоят из мельчайших частиц – атомов или молекул; атомы и молекулы вещества всегда находятся в непрерывном хаотическом движении; между частицами любого вещества существуют силы взаимодействия.

Огромная роль молекулярно-кинетической теории в развитии физики состоит в том, что она позволила с единых позиций подойти к изучению физических явлений, так или иначе связанных с характером движения молекул в телах. Многие свойства тел в разных агрегатных

* Жирным шрифтом выделены новые понятия, которые необходимо усвоить. Знание этих понятий будет проверяться при тестировании.

состояниях объясняются различиями в характере движения атомов и молекул в газах, жидкостях и твердых телах. В свою очередь, особенности теплового движения в трех агрегатных состояниях связаны с тем, что между молекулами действуют силы взаимного притяжения и отталкивания. Чем меньше среднее расстояние между молекулами, тем в большей степени проявляют себя эти силы.

В несильно сжатых газах средние расстояния между молекулами столь велики, что силы межмолекулярного взаимодействия практически не влияют на движение молекул. Поэтому с достаточной степенью точности можно считать, что молекулы движутся прямолинейно и равномерно до тех пор, пока не происходят столкновения их между собой или со стенками сосуда, в котором находится газ.

В твердых кристаллических телах силы взаимодействия между частицами (атомами, молекулами или ионами) весьма велики. Одновременное действие сил притяжения и отталкивания между частицами твердых тел приводит к тому, что эти частицы не могут удалиться друг от друга на большие расстояния. Они совершают колебания около некоторых средних равновесных положений, которые называются *узлами кристаллической решетки*.

Тепловое движение молекул жидкости имеет промежуточный характер между двумя предыдущими видами движений. В нем наблюдаются черты, присущие тепловому движению частиц как в твердых телах, так и в газах. Молекула какое-то время колеблется около некоторого положения равновесия — находится в оседлом положении, которое время от времени смещается на расстояния, сравнимые с размерами молекул. Таким образом, молекула после пребывания в одном оседлом положении перемещается в другое оседлое положение. Выходит, что молекулы жидкости и колеблются, и медленно перемещаются по объему сосуда.

Шотландский ботаник Р. Броун (1773—1858), наблюдая под микроскопом взвесь цветочной пыльцы в воде, обнаружил, что частицы пыльцы оживленно и беспорядочно двигались, то вращаясь, то перемещаясь с места на место, подобно пылинкам в солнечном луче. Впоследствии оказалось, что подобное сложное зигзагообразное движение характерно для любых частиц малых размеров ($\cong 1$ мкм), взвешенных в газе или жидкости. Интенсивность этого движения, называемого *броуновским*, повышается с ростом температуры среды, с уменьшением вязкости и размеров частиц (независимо от их химической природы). Причина броуновского движения долго оставалась неясной. Лишь через 80 лет после обнаружения этого эффекта ему было дано объяснение: броуновское движение взвешенных частиц вызывается

ударами молекул среды, в которой частицы взвешены. Так как молекулы движутся хаотически, то броуновские частицы получают толчки с разных сторон, поэтому и совершают движение столь причудливой формы. Таким образом, броуновское движение является иллюстрацией выводов молекулярно-кинетической теории о *хаотическом (тепловом)* движении атомов и молекул.

1.2. Статистический и термодинамический методы исследования

Число атомов (или молекул) в любом теле огромно. Например, в 1 м^3 газа при обычных давлениях и температурах содержится порядка 10^{25} молекул, а в жидких и твердых телах — порядка 10^{28} молекул. Если считать, что движение каждого атома (или молекулы) подчиняется законам классической механики, то практически невозможно даже написать систему уравнений движения такого множества молекул. Но, если бы такая система уравнений и была написана, о ее решении (даже с помощью самых совершенных ЭВМ) не может быть и речи. Поэтому поведение отдельной молекулы (или атома) тела, например ее траектория, последовательность изменений ее местоположения и скорости не могут быть изучены методами классической механики – они изменяются во времени случайным образом.

Физические свойства макроскопических систем, состоящих из очень большого числа частиц, изучаются двумя взаимно дополняющими друг друга методами: статистическим и термодинамическим. Статистический метод основан на использовании теории вероятностей и определенных моделей строения изучаемых систем. В совокупном поведении большого числа частиц, координаты и импульсы которых случайны в любой момент времени, проявляются особые статистические закономерности. Например, в газе можно определить средние значения скоростей теплового движения молекул и их энергий, однозначно связанных с температурой газа. Можно также найти зависимость средней энергии колебательного движения частиц в твердом теле от температуры. Свойства макроскопической системы частиц обусловлены не только индивидуальными свойствами самих частиц, но также особенностями их совокупных движений и средними значениями динамических характеристик частиц (средние скорости, средние энергии и т. д.). Раздел теоретической физики, изучающий свойства тел как систем из очень большого числа частиц с применением статистических методов, основанных на теории вероятности, называется **статистической физикой**. Связь между динамическими закономерностями,

описывающими движение отдельных частиц системы, и статистическими закономерностями заключается в том, что законы движения отдельных частиц после усреднения по всей системе определяют свойства системы частиц, описываемые статистическим методом.

Кроме статистического метода исследования физических явлений, существует термодинамический метод, в котором не рассматривается внутреннее строение изучаемых тел и характер движения отдельных их частиц. Термодинамический метод основан на анализе условий и количественных соотношений при различных превращениях энергии, происходящих в системе. Соотношения между разными видами энергии позволяют изучать физические свойства исследуемых систем при самых разнообразных процессах, в которых эти системы участвуют. Раздел теоретической физики, изучающий наиболее общие свойства систем, находящихся в состоянии равновесия, и процессы перехода между этими состояниями, называется **термодинамикой**.

1.3. Термодинамические системы. Термодинамические параметры и процессы

Термодинамическая система – совокупность макроскопических тел, которые могут взаимодействовать между собой и с другими телами (внешней средой) – обмениваться с ними энергией и веществом. Обмен энергией и веществом может происходить как внутри самой системы между ее частями, так и между системой и внешней средой. В зависимости от возможных способов изоляции системы от внешней среды различают несколько видов термодинамических систем.

Открытой системой называется термодинамическая система, которая может обмениваться веществом и энергией с внешней средой. Типичными примерами таких систем могут служить все живые организмы, а также жидкость, масса которой непрерывно уменьшается вследствие испарения или кипения.

Термодинамическая система называется **закрытой**, если она не может обмениваться с внешней средой ни энергией, ни веществом. *Замкнутой* системой будем называть термодинамическую систему, изолированную в механическом отношении, т. е. не способную к обмену энергией с внешней средой путем совершения работы. Примером такой системы может служить газ, заключенный в сосуд постоянного объема. Термодинамическая система называется *адиабатной*, если она не может обмениваться с другими системами энергией путем теплообмена.

Термодинамическими параметрами (параметрами состояния) называются физические величины, служащие для

характеристики состояния термодинамической системы.

Примерами термодинамических параметров являются давление, объем, температура, концентрация. Различают два типа термодинамических параметров: *экстенсивные* и *интенсивные*. Первые пропорциональны количеству вещества в данной термодинамической системе, вторые не зависят от количества вещества в системе. Простейшим экстенсивным параметром является объем V системы. Величину v, равную отношению объема системы к ее массе, называют удельным объемом системы. Простейшими интенсивными параметрами являются давление p и температура T.

Давлением называется физическая величина

$$p = \frac{dF_n}{dS},$$

где dF_n – модуль нормальной силы, действующей на малый участок поверхности тела площадью dS.

Если давление и удельный объем имеют ясный и простой физический смысл, то гораздо более сложным и менее наглядным является понятие температуры. Заметим прежде всего, что понятие температуры, строго говоря, имеет смысл только для равновесных состояний системы.

Равновесное состояние термодинамической системы – состояние системы, при котором все параметры имеют определенные значения, и в котором система может оставаться сколько угодно долго. Температура во всех частях термодинамической системы, находящейся в равновесном состоянии, одинакова.

При теплообмене между двумя телами с различной температурой происходит передача теплоты от тела с большей температурой к телу с меньшей температурой. Этот процесс прекращается, когда температуры обоих тел выравниваются.

Температура системы, находящейся в равновесном состоянии, служит мерой интенсивности теплового движения атомов, молекул и других частиц, образующих систему. В системе частиц, описываемых законами классической статистической физики и находящихся в равновесном состоянии, средняя кинетическая энергия теплового движения частиц прямо пропорциональна термодинамической температуре системы. Поэтому иногда говорят, что температура характеризует степень нагретости тела.

При измерении температуры, которое можно производить только косвенным путем, используется зависимость от температуры целого ряда физических свойств тела, поддающихся прямому или косвенному

измерению. Например, при изменении температуры тела изменяются его длина и объем, плотность, упругие свойства, электрическое сопротивление и т. д. Изменение любого из этих свойств является основой для измерений температуры. Для этого необходимо, чтобы для одного тела, называемого термометрическим телом, была известна функциональная зависимость данного свойства от температуры. Для практических измерений температуры применяются температурные шкалы, установленные с помощью термометрических тел. В Международной стоградусной температурной шкале температура выражается в градусах Цельсия (°С) [А.Цельсий (1701-1744) – шведский ученый] и обозначается t, причем принимается, что при нормальном давлении $1{,}01325 \cdot 10^5$ Па температуры плавления льда и кипения воды равны соответственно 0 и 100 °С. В термодинамической температурной шкале температура выражается в Кельвинах (К) [У.Томсон, лорд Кельвин (1821-1907) – английский физик], обозначается T и называется термодинамической температурой. Связь между термодинамической температурой T и температурой по стоградусной шкале имеет вид

$$T = t + 273{,}15. \qquad (1.1)$$

Температура T = 0 К (по стоградусной шкале t = -273,15 °С) называется *абсолютным нулем* температуры, или нулем по термодинамической шкале температур.

Параметры состояния системы разделяются на внешние и внутренние. *Внешними параметрами* системы называются физические величины, зависящие от положения в пространстве и различных свойств (например, электрических зарядов) тел, которые являются внешними по отношению к данной системе. Например, для газа таким параметром является объем V сосуда, в котором находится газ, ибо объем зависит от расположения внешних тел - стенок сосуда. Атмосферное давление является внешним параметром для жидкости в открытом сосуде. *Внутренними параметрами* системы называются физические величины, зависящие как от положения внешних по отношению к системе тел, так и от координат и скоростей частиц, образующих данную систему. Например, внутренними параметрами газа являются его давление и энергия, которые зависят от координат и скоростей движущихся молекул и от плотности газа.

Под **термодинамическим процессом** понимают всякое изменение состояния рассматриваемой термодинамической системы, характеризующееся изменением ее термодинамических параметров. Термодинамический процесс называется *равновесным*, если в этом

$T = t + 273$ темп. $0° - 0$, по кельвину $273° - 0$,

процессе система проходит непрерывный ряд бесконечно близких термодинамически равновесных состояний. Реальные процессы изменения состояния системы всегда происходят с конечной скоростью и поэтому не могут быть равновесными. Очевидно, однако, что реальный процесс изменения состояния системы будет тем ближе к равновесному, чем медленнее он совершается, поэтому такие процессы называют *квазистатическими*.

Примерами простейших термодинамических процессов могут служить следующие процессы:

а) изотермический процесс, при котором температура системы не изменяется (T = const);

б) изохорный процесс, происходящий при постоянном объеме системы (V = const);

в) изобарный процесс, происходящий при постоянном давлении в системе (p = const);

г) адиабатный процесс, происходящий без теплообмена между системой и внешней средой.

1.4. Опытные законы идеального газа

В молекулярно-кинетической теории пользуются моделью **идеального газа**, согласно которой считают, что:

1) собственный объем молекул газа пренебрежимо мал по сравнению с объемом сосуда;

2) между молекулами газа отсутствуют силы взаимодействия;

3) столкновения молекул газа между собой и со стенками сосуда абсолютно упругие.

Модель идеального газа можно использовать при изучении реальных газов, так как они в условиях, близких к нормальным, а также при низких давлениях и высоких температурах близки по своим свойствам к идеальному газу.

Относительное число атомов или молекул в теле характеризуется особой физической величиной, называемой количеством вещества. Она равна отношению числа молекул в данном теле к числу атомов N_A в 12 г углерода. Количество вещества выражают в молях. Моль – это количество вещества, содержащего столько же молекул, сколько атомов содержится в углероде массой 12 г. $N_A = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$ называют постоянной Авогадро [А. Авогадро (1776–1856) – итальянский физик и химик].

Рассмотрим законы, описывающие поведение идеальных газов.

Закон Бойля – Мариотта [Р. Бойль (1627–1691) – английский

M-мол-я масса ве-ва
$M = M_r \cdot k$ M_r-молек-я масса ве-ва кг/моль

ученый; Э.Мариотт (1620—1684) — французский физик]: для данной массы газа при постоянной температуре произведение давления газа на его объем есть величина постоянная:

$$pV = \text{const при } T = \text{const}, m = \text{const}. \quad (1.2)$$

Кривая, изображающая зависимость между величинами p и V, характеризующими свойства вещества при постоянной температуре, называется изотермой. Изотермы представляют собой гиперболы, расположенные на графике тем выше, чем выше температура, при которой происходит процесс (рис. 1).

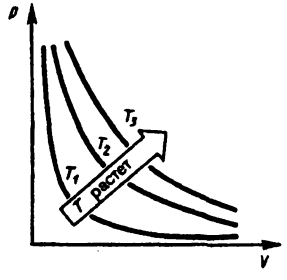


Рис. 1

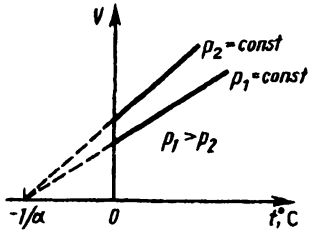


Рис. 2

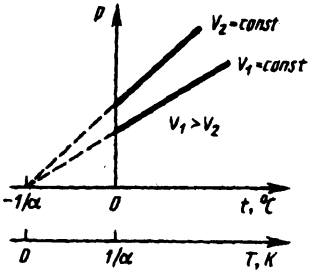


Рис. 3

Закон Шарля [(Ж. Шарль (1746–1823) – французский ученый]: давление данной массы газа при постоянном объеме изменяется линейно с температурой:

$$p = p_0(1 + \alpha t) \text{ при } V = \text{const}, m = \text{const}. \quad (1.3)$$

Процесс, протекающий при постоянном давлении, называется *изобарным*. На диаграмме в координатах V, t (рис. 2) этот процесс изображается прямой, называемой *изобарой*.

Закон Гей-Люссака [Ж. Гей-Люссак (1778—1850) — французский ученый]: объем данной массы газа при постоянном давлении изменяется линейно с температурой:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \text{ при } p = \text{const}, m = \text{const}. \quad (1.4)$$

Процесс, протекающий при постоянном объеме, называется *изохорным*. На диаграмме в координатах p, t (рис. 3) он изображается прямой, называемой *изохорой*.

В уравнениях (1.3) и (1.4) t — температура по шкале Цельсия, p_0 и

V_0 — давление и объем при 0°С, коэффициент α = 1/273,15 K^{-1}.

Если в формулы (1.3) и (1.4) подставить данный коэффициент, то они соответственно примут вид

$$p = p_0(1 + t/273{,}15) = p_0[(273{,}15 + t)/273{,}15];$$

$$V = V_0(1 + t/273{,}15) = V_0[(273{,}15 + t)/273{,}15].$$

Учитывая формулу (1.1), можно перейти к термодинамической температуре

$$P = Tp_0/273{,}15 = \alpha\ p_0T;$$

$$V = TV_0/273{,}15 = \alpha\ V_0T$$

или

$$V/T = \text{const при } p = \text{const}, m = \text{const}; \quad (1.5)$$

$$p/T = \text{const при } V = \text{const}, m = \text{const}. \quad (1.6)$$

Закон Авогадро: моли любых газов при одинаковых температуре и давлении занимают одинаковые объемы. При нормальных условиях этот объем равен $22{,}41 \cdot 10^{-3}$ м^3/моль.

Закон Дальтона [Дж. Дальтон (1766—1844) — английский химик и физик]: давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений p_i, p_1, p_2,..., p_n входящих в нее газов:

$$p = p_1 + p_2 + \ldots + p_n.$$

Парциальное давление — давление, которое имел бы газ, входящий в состав газовой смеси, если бы он один занимал объем, равный объему смеси при той же температуре.

1.5. Уравнение Клапейрона — Менделеева

Состояние некоторой массы газа можно определить тремя термодинамическими параметрами: давлением p, объемом V и температурой T. Между этими параметрами существует определенная связь, называемая **уравнением состояния**, которое в общем виде дается выражением

$$f(p, V, T)=0,$$

$\frac{PV}{T} = const$ ур-е Клапейрона

где каждая из переменных является функцией двух других.

Французский физик и инженер Б. Клапейрон (1799—1864) вывел *уравнение состояния идеального газа*, объединив законы Бойля — Мариотта и Гей-Люссака. Пусть некоторая масса газа занимает объем V_1, имеет давление p_1 и находится при температуре T_1. Эта же масса газа в другом произвольном состоянии характеризуется параметрами p_2, V_2, T_2 (рис. 4). Переход из состояния 1 в состояние 2 осуществляется в виде двух процессов: 1) изотермического (изотерма 1 – 1'), 2) изохорного (изохора 1-2).

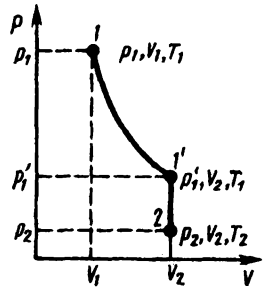


Рис. 4

В соответствии с законами Бойля – Мариотта (1.2) и Гей-Люссака (1.6) запишем

$$p_1 V_1 = p'_1 V_2, \tag{1.7}$$

$$\frac{p'_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}. \tag{1.8}$$

Исключив из уравнений (1.7) и (1.8) p'_1, получим

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}.$$

Так как состояния 1 и 2 были выбраны произвольно, то для данной массы газа величина pV/T остается постоянной, т. е.

$$pV/T = B = \text{const}. \tag{1.9}$$

Выражение (1.9) является уравнением Клапейрона, в котором B — газовая постоянная, различная для разных газов.

Русский ученый Д. И. Менделеев (1834—1907) объединил уравнение Клапейрона с законом Авогадро, отнеся уравнение (1.9) к одному молю, использовав молярный объем V_m. Согласно закону Авогадро, при одинаковых p и T моли всех газов занимают одинаковый молярный объем V_m, поэтому постоянная B будет одинаковой для всех газов. Эта общая для всех газов постоянная обозначается R и называется *молярной газовой постоянной*. Уравнению

$$pV_m = RT \tag{1.10}$$

удовлетворяет лишь идеальный газ, и оно является уравнением состояния идеального газа, называемым также уравнением Клапейрона — Менделеева.

Числовое значение молярной газовой постоянной определим из формулы (1.10), полагая, что моль газа находится при нормальных условиях ($p_0 = 1{,}013 \cdot 10^5$ Па, $T_0 = 273{,}15$ K, $V_m = 22{,}41 \cdot 10^{-3}$ м^3/моль): $R = 8{,}31$ Дж/(моль·K).

От уравнения (1.10) для моля газа можно перейти к уравнению Клапейрона — Менделеева для произвольной массы газа. Если при некоторых заданных давлении и температуре один моль газа занимает молярный объем V_m, то при тех же условиях масса m газа займет объем $V = (m/M)V_m$, где M — молярная масса (масса одного моля вещества). Единица молярной массы — килограмм на моль (кг/моль). **Уравнение Клапейрона — Менделеева** для массы m газа

$$pV = \frac{m}{M} RT = \nu RT, \qquad (1.11)$$

где $\nu = m/M$ — количество вещества;

p, V, T – термодинамические параметры данного состояния;

R – универсальная газовая постоянная;

M – молярная масса газа.

Часто пользуются несколько иной формой уравнения состояния идеального газа, вводя постоянную Больцмана:

$$k = R/N_A = 1{,}38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/K}.$$

Исходя из этого, уравнение состояния (1.10) запишем в виде

$$p = RT/V_m = kN_AT/V_m = nkT,$$

где $N_A/V_m = n$ — концентрация молекул (число молекул в единице объема). Таким образом, из уравнения

$$p = nkT \qquad (1.12)$$

следует, что давление идеального газа при данной температуре прямо пропорционально концентрации его молекул (или плотности газа). При одинаковых температуре и давлении все газы содержат в единице объема одинаковое число молекул. Число молекул, содержащихся в 1 м^3 газа при нормальных условиях, называется числом Лошмидта [И. Лошмидт (1821—1895) — австрийский химик и физик]:

$$N_L = p_0/(kT_0) = 2{,}68 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}.$$

2. МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ГАЗОВ

2.1. Барометрическая формула. Распределение Больцмана

Молекулы любого газа находятся в потенциальном поле тяготения Земли. Тяготение, с одной стороны, и тепловое движение молекул — с другой, приводят к некоторому стационарному состоянию газа, при котором давление газа с высотой убывает.

Выведем закон изменения давления с высотой, предполагая, что поле тяготения однородно, температура постоянна и масса всех молекул одинакова. Если атмосферное давление на высоте h равно p (рис. 5), то на высоте $h + dh$ оно равно $p + dp$ (при $dh > 0$, $dp < 0$, так как давление с высотой убывает). Разность давлений p и $p + dp$ равна весу газа, заключенного в объеме цилиндра высотой dh с основанием площадью 1 м^2:

$$p-(p+dp)=\rho g dh,$$

где ρ — плотность газа на высоте h (dh настолько мало, что при изменении высоты в этом интервале плотность газа можно считать постоянной). Следовательно:

$$dp=-\rho g dh. \qquad (2.1)$$

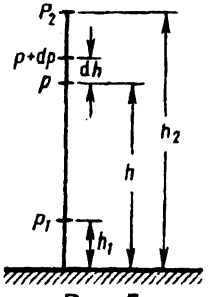


Рис. 5

Воспользовавшись уравнением состояния идеального газа $pV = (m/M)RT$ (m — масса газа, M — молярная масса газа), находим, что

$$\rho=\frac{m}{V}=\frac{pM}{(RT)}.$$

Подставив это выражение в (2.1), получим

$$dp=-\frac{Mg}{RT}pdh \text{ или } \frac{dp}{p}=-\frac{Mg}{RT}dh.$$

С изменением высоты от h_1 до h_2 давление изменяется от p_1 до p_2 (рис. 5), т. е.

$$\int_{p_1}^{p_2}\frac{dp}{p}=-\frac{Mg}{RT}\int_{h_1}^{h_2}dh,\ \ln\frac{p_2}{p_1}=-\frac{Mg}{RT}(h_2-h_1),$$

или

$$p_2 = p_1 e^{-Mg(h_2-h_1)/RT}. \quad (2.2)$$

Выражение (2.2) называется барометрической формулой. Она позволяет найти атмосферное давление в зависимости от высоты или, измерив давление, найти высоту. Так как высоты обозначаются относительно уровня моря, где давление считается нормальным, то выражение (2.2) может быть записано в виде

$$p = p_0 e^{-Mgh/RT}, \quad (2.3)$$

где p — давление на высоте h.

Прибор для определения высоты над земной поверхностью называется высотомером (или альтиметром). Его работа основана на использовании формулы (2.3). Из этой формулы следует, что давление с высотой убывает тем быстрее, чем тяжелее газ.

Барометрическую формулу (2.3) можно преобразовать, если воспользоваться выражением (1.12) $p = nkT$:

$$n = n_0 e^{-Mgh/RT},$$

где n — концентрация молекул на высоте h, n_0—то же, на высоте $h = 0$. Так как $M = m_0 N_A$ (N_A — постоянная Авогадро, m_0 — масса одной молекулы), а $R = kN_A$, то

$$n = n_0 e^{-m_0 gh/kT}, \quad (2.4)$$

где $m_0 gh = П$ — потенциальная энергия молекулы в поле тяготения, т. е.

$$n = n_0 e^{-П/kT}. \quad (2.5)$$

Выражение (2.5) называется распределением Больцмана для внешнего потенциального поля. Из него следует, что при постоянной температуре плотность газа больше там, где меньше потенциальная энергия его молекул.

Воспользовавшись барометрической формулой [см. формулу (2.4)], французский ученый Ж. Перрен (1870—1942) экспериментально определил значение постоянной Авогадро. Исследуя под микроскопом

броуновское движение, он убедился, что броуновские частицы распределяются по высоте подобно молекулам газа в поле тяготения. Применив к ним больцмановское распределение, можно записать

$$n = n_0 e^{-(m-m_1)gh/kT},$$

где m — масса частицы, m_1 — масса вытесненной ею жидкости; $m = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$, $m_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_1$ (r — радиус частицы, ρ — плотность частицы, ρ_1 — плотность жидкости). Если n_1 и n_2 — концентрации частиц на уровнях h_1 и h_2, а $k = R/N_A$, то

$$N_A = \frac{3RT \ln(n_1/n_2)}{4\pi r^3 (\rho - \rho_1) g (h_2 - h_1)}.$$

Значение N_A, получаемое из работ Ж. Перрена, соответствовало значениям, полученным в других опытах, что подтверждает применимость к броуновским частицам распределения (2.4).

2.2. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеальных газов

Кинетическая теория газов основана на следующих общих положениях классической статистической физики:

а) в системе частиц выполняются законы сохранения импульса, момента импульса, энергии, электрического заряда (для систем заряженных частиц) и числа частиц (для закрытых систем частиц, не претерпевающих химических и других превращений);

б) все частицы системы считаются "мечеными", т. е. предполагается возможность отличать друг от друга тождественные частицы (например, молекулы одного и того же вещества);

в) все физические процессы в системе протекают в пространстве и времени непрерывно (например, энергия молекулы может изменяться под влиянием внешних воздействий на любую величину, т. е. непрерывно);

г) каждая частица системы может иметь совершенно произвольные значения координат (в пределах объема системы) и компонент скорости совершенно независимо от того, каковы значения этих характеристик у других частиц системы.

Для вывода основного уравнения молекулярно-кинетической

теории рассмотрим одноатомный идеальный газ. Предположим, что молекулы газа движутся хаотически, число взаимных столкновений между молекулами газа пренебрежимо мало по сравнению с числом ударов о стенки сосуда, а соударения молекул со стенками сосуда абсолютно упругие. Выделим на стенке сосуда некоторую элементарную площадку ΔS (рис. 6) и вычислим давление, оказываемое на эту площадку. При каждом соударении молекула, движущаяся перпендикулярно площадке, передает ей импульс $m_0\upsilon - (-m_0\upsilon) = 2m_0\upsilon$, где m_0 — масса молекулы, υ — ее скорость. За время Δt площадки ΔS достигнут только те молекулы, которые заключены в объеме цилиндра с основанием ΔS и высотой $\upsilon\,\Delta t$ (рис. 6). Число этих молекул равно $n\Delta S\upsilon\,\Delta t$ (n — концентрация молекул).

Для упрощения расчетов хаотическое движение молекул заменяют движением вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений, так что в любой момент времени вдоль каждого из них движется $^1/_3$ молекул, причем половина молекул, т.е. $^1/_6$ молекул, движется вдоль данного направления в одну сторону, половина — в противоположную. Тогда число ударов молекул, движущихся в заданном направлении, о площадку ΔS будет $^1/_6 n\Delta S\upsilon\,\Delta t$. При столкновении с площадкой эти молекулы передадут ей импульс

$$\Delta P = 2m_0\upsilon \cdot \frac{1}{6} n\Delta S\upsilon\Delta t = \frac{1}{3} nm_0\upsilon^2\Delta S\Delta t.$$

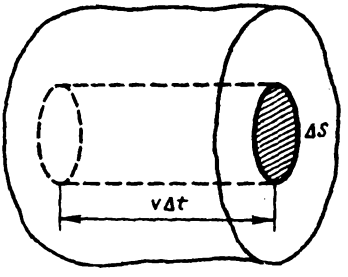


Рис. 6

По второму закону Ньютона импульс силы равен изменению импульса тела: $F\Delta t = \Delta P$. Давление, по определению, есть сила, действующая на единицу площади: $p = F/S$.

Тогда давление газа, оказываемое им на стенку сосуда:

$$p = \Delta P / (\Delta t \Delta S) = \frac{1}{3} n m_0 \upsilon^2. \quad (2.6)$$

Так как газ в объеме V содержит N молекул, движущихся со скоростями υ_1, υ_2, ..., υ_N, то в качестве υ принимают среднюю квадратичную скорость

$$\langle \upsilon_{KB} \rangle = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \upsilon_i^2}, \quad (2.7)$$

характеризующую всю совокупность молекул газа. Уравнение (2.6) с учетом (2.7) примет вид

$$p = \frac{1}{3} n m_0 \langle \upsilon_{KB} \rangle^2. \quad (2.8)$$

Выражение (2.8) называется **основным уравнением молекулярно-кинетической теории** идеальных газов. Точный расчет с учетом движения молекул по всевозможным направлениям дает ту же формулу.

Учитывая, что $n = N/V$, получим

$$pV = \frac{1}{3} N m_0 \langle \upsilon_{KB} \rangle^2 \quad (2.9)$$

или

$$pV = \frac{2}{3} N \frac{m_0 \langle \upsilon_{KB} \rangle^2}{2} = \frac{2}{3} E, \quad (2.10)$$

где E — суммарная кинетическая энергия поступательного движения всех молекул газа.

Так как масса газа $m = Nm_0$, то уравнение (2.9) можно переписать в виде

$$pV = \frac{1}{3} m \langle \upsilon_{KB} \rangle^2.$$

Для одного моля газа $m = M$ (M — молярная масса), поэтому

$$pV_m = \frac{1}{3} M \langle \upsilon_{KB} \rangle^2,$$

где V_m — молярный объем.

С другой стороны, по уравнению Клапейрона — Менделеева, $pV_m = RT$. Таким образом,

$$RT = \frac{1}{3} M \langle \upsilon_{KB} \rangle^2,$$

откуда

$$\langle \upsilon_{KB} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{M}}. \qquad (2.11)$$

Так как $M = m_0 N_A$, где m_0 — масса одной молекулы, а N_A — постоянная Авогадро, то из уравнения (2.11) следует, что

$$\langle \upsilon_{KB} \rangle = \sqrt{\frac{3RT}{m_0 N_A}} = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}, \qquad (2.12)$$

где k — постоянная Больцмана.

Отсюда найдем, что при комнатной температуре молекулы кислорода имеют среднюю квадратичную скорость 480 м/с, водорода — 1900 м/с.

Средняя кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы идеального газа

$$\langle \varepsilon_0 \rangle = \frac{E}{N} = \frac{m_0 \langle \upsilon_{KB} \rangle^2}{2} = \frac{3}{2} kT \qquad (2.13)$$

пропорциональна термодинамической температуре и зависит только от нее.

Кинетическая энергия газа, состоящего из N молекул, равна $E = \frac{3}{2} NkT$. Подставив это выражение в (2.10), получим $pV = NkT$.

Учитывая что $n = N/V$, приводим уравнение к виду $p = nkT$, которое является уравнением состояния идеального газа (см. 1.12). Из этого уравнения следует, что при $T = 0$, $\langle \varepsilon_0 \rangle = 0$, т. е. при $T = 0$ прекращается поступательное движение молекул газа, а следовательно, его давление равно нулю. Таким образом, термодинамическая температура является мерой средней кинетической энергии поступательного движения молекул идеального газа, и формула (2.13) раскрывает молекулярно-кинетическое толкование температуры.

2.3. Закон распределения молекул идеального газа по скоростям и энергиям теплового движения

Согласно молекулярно-кинетической теории, как бы ни изменялись скорости молекул при столкновениях, средняя квадратичная скорость молекул массой m_0 в газе, находящемся в состоянии равновесия при T = const, остается постоянной и равной $\langle \upsilon_{кв} \rangle = \sqrt{\frac{3kT}{m_0}}$.

Это объясняется тем, что в газе, находящемся в состоянии равновесия, устанавливается некоторое стационарное, не меняющееся со временем распределение молекул по скоростям, которое подчиняется вполне определенному статистическому закону. Этот закон теоретически выведен Дж. Максвеллом.

При выводе закона распределения молекул по скоростям Максвелл предполагал, что газ состоит из очень большого числа N тождественных молекул, находящихся в состоянии беспорядочного теплового движения при одинаковой температуре. Предполагалось также, что силовые поля на газ не действуют.

Закон Максвелла описывается некоторой функцией $f(\upsilon)$, называемой функцией распределения молекул по скоростям. Если разбить диапазон скоростей молекул на малые интервалы, равные $d\upsilon$, то на каждый интервал скорости будет приходиться некоторое число молекул $dN(\upsilon)$, имеющих скорость, заключенную в этом интервале. Функция $f(\upsilon)$ определяет относительное число молекул $dN(\upsilon)/N$, скорости которых лежат в интервале от υ до $\upsilon + d\upsilon$, т. е. $dN(\upsilon)/N = f(\upsilon)d\upsilon$, откуда

$$f(\upsilon) = \frac{dN(\upsilon)}{N d\upsilon}.$$

Применяя методы теории вероятностей, Максвелл нашел функцию $f(\upsilon)$ — закон о распределении молекул идеального газа по скоростям:

$$f(\upsilon) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \upsilon^2 \cdot \exp\left[-m_0 \upsilon^2 / (2kT) \right]. \qquad (2.14)$$

Из (2.14) видно, что конкретный вид функции зависит от рода газа (от массы молекулы) и от параметра состояния (от температуры T). График функции (2.14) приведен на рис. 7.

Так как при возрастании υ множитель $\exp[-m_0\upsilon^2/(2kT)]$ уменьшается быстрее, чем растет множитель υ^2, то функция $f(\upsilon)$, начинаясь от нуля,

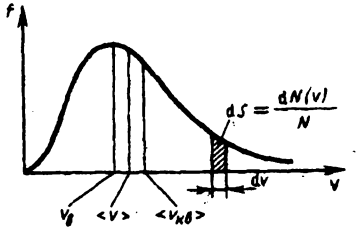


Рис. 7

достигает максимума при $\upsilon_в$, и затем асимптотически стремится к нулю. Кривая несимметрична относительно $\upsilon_в$.

Относительное число молекул $dN(\upsilon)/N$, скорости которых лежат в интервале от υ до $\upsilon + d\upsilon$, находится как площадь заштрихованной полоски на рис. 7. Площадь, ограниченная кривой распределения и осью абсцисс, равна единице. Это означает, что функция $f(\upsilon)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^\infty f(\upsilon)d\upsilon = 1.$$

Скорость, при которой функция распределения молекул идеального газа по скоростям максимальна, называется наиболее вероятной скоростью. Значение наиболее вероятной скорости можно найти, продифференцировав выражение (2.14) (постоянные множители опускаем) по аргументу υ, приравняв результат нулю и используя условие для максимума выражения $f(\upsilon)$:

$$\frac{d}{d\upsilon}\left(\upsilon^2 \exp\left[-\frac{m_0\upsilon^2}{2kT}\right]\right) = 2\upsilon\left(1-\frac{m_0\upsilon^2}{2kT}\right)\exp\left[-\frac{m_0\upsilon^2}{2kT}\right] = 0.$$

Значения $\upsilon=0$ и $\upsilon=\infty$ соответствуют минимумам выражения (2.6), а значение υ, при котором выражение в скобках становится равным нулю, и есть искомая наиболее вероятная скорость $\upsilon_в$:

$$\upsilon_в = \sqrt{\frac{2kT}{m_0}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}. \qquad (2.15)$$

Из формулы (2.15) следует, что при повышении температуры максимум функции распределения молекул по скоростям (рис. 8) сместится вправо (значение наиболее вероятной скорости становится больше). Однако площадь, ограниченная кривой, остается неизменной, поэтому при повышении температуры кривая распределения молекул по скоростям будет растягиваться

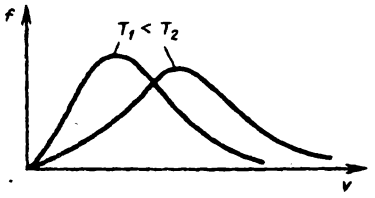


Рис. 8

и понижаться. Средняя скорость молекулы <υ> (средняя арифметическая скорость) определяется по формуле

$$\langle \upsilon \rangle = \frac{1}{N}\int_0^\infty \upsilon\, dN(\upsilon) = \int_0^\infty \upsilon\, f(\upsilon)\, d\upsilon .$$

Подставляя сюда f(υ) и интегрируя, получаем

$$\langle \upsilon \rangle = \sqrt{8kT/(\pi m_0)} = \sqrt{8RT/(\pi M)} . \qquad (2.16)$$

Таким образом, состояние газа характеризуют следующие скорости: 1) наиболее вероятная $\upsilon_B = \sqrt{2RT/M}$; 2) средняя $\langle \upsilon \rangle = \sqrt{8RT/(\pi M)} = 1{,}13\upsilon_B$; 3) средняя квадратичная $\langle \upsilon_{KB} \rangle = \sqrt{3RT/M} = 1{,}22\upsilon_B$.

Исходя из распределения молекул по скоростям

$$dN(\upsilon) = N \cdot 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \upsilon^2 e^{-m_0\upsilon^2/(2kT)} d\upsilon \qquad (2.17)$$

можно найти распределение молекул газа по значениям кинетической энергии ε. Для этого перейдем от переменной υ к переменной ε = $m_0\upsilon^2/2$. Подставив в (2.17) $\upsilon = \sqrt{2\varepsilon/m_0}$ и $d\upsilon = (2m_0\varepsilon)^{-1/2} d\varepsilon$, получим

$$dN(\varepsilon) = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} (kT)^{-3/2} \varepsilon^{1/2} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon = Nf(\varepsilon) d\varepsilon ,$$

где $dN(\varepsilon)$ — число молекул, имеющих кинетическую энергию поступательного движения, заключенную в интервале от ε до ε + $d\varepsilon$.

Таким образом, функция распределения молекул по энергиям теплового движения

$$f(\varepsilon)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\varepsilon^{1/2}e^{-\varepsilon/kT}.$$

Средняя кинетическая энергия $\langle\varepsilon\rangle$ молекулы идеального газа

$$\langle\varepsilon\rangle=\int_0^\infty \varepsilon f(\varepsilon)d\varepsilon=\frac{2}{\sqrt{\pi}}(kT)^{-3/2}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2}e^{-\varepsilon/kT}d\varepsilon=\frac{3}{2}kT,$$

т. е. получили результат, совпадающий с формулой (2.13).

Первое экспериментальное определение скоростей молекул выполнено немецким физиком О. Штерном (1888—1970). Его опыты позволили также подтвердить установленное Максвеллом распределение молекул по скоростям. Схема установки Штерна представлена на рис. 9. Вдоль оси внутреннего цилиндра с щелью натянута платиновая проволока, покрытая слоем серебра, которая нагревается током при откачанном воздухе. При нагревании серебро испаряется. Атомы серебра, вылетая через щель, попадают на внутреннюю поверхность второго цилиндра, давая изображение щели *O*. Если прибор привести во вращение вокруг общей оси цилиндров, то атомы серебра осядут не против щели, а сместятся от точки *O* на некоторое расстояние *s*. Изображение щели получается размытым. Исследуя толщину осажденного слоя, можно оценить распределение молекул по скоростям, которое соответствует максвелловскому распределению.

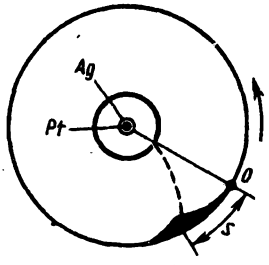


Рис. 9

Зная радиусы цилиндров, их угловую скорость вращения, а также измеряя расстояние *s*, можно вычислить скорость движения атомов серебра при данной температуре проволоки. Результаты опыта показали, что средняя скорость атомов серебра близка к той, которая следует из максвелловского распределения молекул по скоростям.

3. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

3.1. Число степеней свободы молекулы. Закон равномерного распределения энергии по степеням свободы молекул

Важной характеристикой термодинамической системы является ее **внутренняя энергия** *U* — совокупность энергий всех видов

молекулярных взаимодействий и энергии теплового движения молекул (атомов), за исключением энергии, которой система обладает в результате взаимодействия со средой (потенциальной и кинетической энергии).

Внутренняя энергия — однозначная функция термодинамического состояния системы, т. е. в каждом состоянии система обладает вполне определенной внутренней энергией (она не зависит от того, как система пришла в данное состояние). Это означает, что при переходе системы из одного состояния в другое изменение внутренней энергии определяется только разностью значений внутренней энергии этих состояний и не зависит от пути перехода.

В ряде задач молекулу одноатомного газа (рис. 10, а) рассматривают как материальную точку, которой приписывают три степени свободы поступательного движения. При этом энергию вращательного движения можно не учитывать ($r \to 0$, $J = mr^2 \to 0$, $T_{ВР} = J\omega^2/2 \to 0$). В классической механике молекула двухатомного газа в первом приближении рассматривается как совокупность двух материальных точек, жестко связанных недеформируемой связью (рис. 10, б). Эта система, кроме трех степеней свободы поступательного движения, имеет еще две степени свободы вращательного движения. Вращение вокруг третьей оси (оси, проходящей через оба атома) лишено смысла. Таким образом, двухатомный газ обладает пятью степенями свободы ($i = 5$). Трехатомная (рис. 10, в) и многоатомная нелинейные молекулы имеют шесть степеней свободы: три поступательных и три вращательных. Естественно, что жесткой связи между атомами не существует. Поэтому для реальных молекул необходимо учитывать также степени свободы колебательного движения.

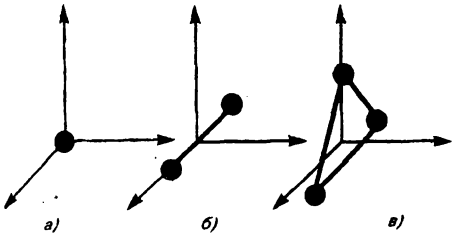


Рис. 10

Независимо от общего числа степеней свободы молекул три степени свободы всегда поступательные. Ни одна из поступательных степеней свободы не имеет преимущества перед другими, поэтому на каждую из них приходится в среднем одинаковая энергия, равная 1/3 значения

$\langle \varepsilon_0 \rangle$ в (2.13):

$$\langle \varepsilon_1 \rangle = \frac{\langle \varepsilon_0 \rangle}{3} = \frac{1}{2} kT .$$

В статистической физике выводится закон Больцмана о равномерном распределении энергии по степеням свободы молекул: для статистической системы, находящейся в состоянии термодинамического равновесия, на каждую поступательную и вращательную степени свободы приходится в среднем кинетическая энергия, равная $kT/2$, а на каждую колебательную степень свободы — в среднем энергия, равная kT. Колебательная степень "обладает" вдвое большей энергией потому, что на нее приходится не только кинетическая энергия (как в случае поступательного и вращательного движений), но и потенциальная, причем средние значения кинетической и потенциальной энергий одинаковы. Таким образом, средняя энергия молекулы

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{i}{2} kT ,$$

где i — сумма числа поступательных, числа вращательных и удвоенного числа колебательных степеней свободы молекулы: $i = i_{\text{пост}} + i_{\text{вращ}} + 2i_{\text{колеб}}$ (табл. 1).

i - число степ-й свободы.

Таблица 1

Зависимость числа степеней свободы от вида молекулы и характера связи между ее атомами

Молекула	Характер связи между атомами	Число степеней свободы		
		Поступательных	Вращательных	Колебательных
Одноатомная	—	3	—	—
Двухатомная	Жесткая	3	2	—
Двухатомная	Упругая	3	2	1
С числом атомов три и более	Жесткая	3	3	—

В классической теории рассматривают молекулы с жесткой связью между атомами; для них i совпадает с числом степеней свободы молекулы.

Так как в идеальном газе взаимная потенциальная энергия молекул равна нулю (молекулы между собой не взаимодействуют), то внутренняя энергия, отнесенная к одному молю газа, будет равна сумме кинетических

энергий N_A молекул:

$$U_m = \frac{i}{2} kTN_A = \frac{i}{2} RT. \qquad (3.1)$$

Внутренняя энергия для произвольной массы m газа

$$U = \frac{m}{M} \frac{i}{2} RT = \nu \frac{i}{2} RT,$$

где M — молярная масса, ν — количество вещества.

3.2. Работа и теплота

Обмен энергией между термодинамической системой и внешними телами может осуществляться двумя качественно различными способами: путем совершения работы и путем теплообмена.

3.2.1. Работа

Работу над системой производят внешние силы. Для совершения работы над макроскопически неподвижной системой нужно, чтобы перемещались взаимодействующие с ней внешние тела, т. е. чтобы изменялись внешние параметры состояния системы. В отсутствие внешних силовых полей обмен энергией между неподвижной системой и внешней средой может осуществляться путем совершения работы, например, в процессе изменения объема системы. Если работу над газом производят силы давления на газ со стороны внешней среды, то работа A', совершаемая внешними телами над системой, численно равна и противоположна по знаку работе A, совершаемой самой системой над внешней средой, т. е. против внешних сил:

$$A' = -A.$$

Найдем в общем виде внешнюю работу, совершаемую газом при изменении его объема. Рассмотрим, например, газ, находящийся под поршнем в цилиндрическом сосуде (рис. 11). Если газ, расширяясь, передвигает поршень на бесконечно малое расстояние dl, то производит над ним работу

$$\delta A = Fdl = pSdl = pdV,$$

где S — площадь поршня, $Sdl = dV$ — изменение объема системы. Таким образом,

$$\delta A = pdV. \qquad (3.2)$$

Полную работу A, совершаемую газом при изменении его объема от V_1 до V_2, найдем интегрированием зависимости $p(V)$ в пределах от V_1 до V_2

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV. \qquad (3.3)$$

Найденное для работы выражение (3.3) справедливо при любых изменениях объема твердых, жидких и газообразных тел.

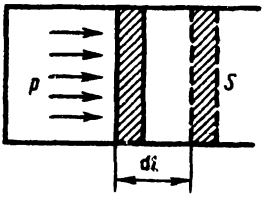


Рис. 11

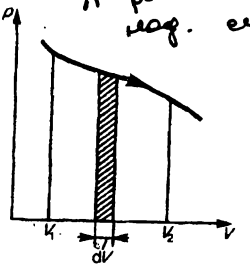


Рис. 12

Произведенную при том или ином процессе работу можно изобразить графически с помощью кривой в координатах p, V. Пусть изменение давления газа при его расширении изображается кривой на рис. 12. При увеличении объема на dV совершаемая газом работа равна pdV, т. е. определяется площадью полоски с основанием dV, заштрихованной на рисунке. Поэтому полная работа, совершаемая газом при расширении от объема V_1 до объема V_2, определяется площадью, ограниченной осью абсцисс, кривой $p = f(V)$ и прямыми V_1 и V_2.

Графически можно изображать только равновесные процессы — процессы, состоящие из последовательности равновесных состояний. Они протекают так, что изменение термодинамических параметров за конечный промежуток времени бесконечно мало. Все реальные процессы неравновесны, т.е. параметры в них изменяются со временем, но в ряде случаев неравновесностью реальных процессов можно

пренебречь (чем медленнее процесс протекает, тем он ближе к равновесному). В дальнейшем рассматриваемые процессы будем считать равновесными.

3.2.2. Теплота

Теплота – энергетическая характеристика процесса теплообмена, определяемая количеством энергии, которое получает (отдает) тело в процессе теплообмена.

Теплообмен происходит между телами или частями одного и того же тела, нагретыми до различной температуры. Например, от нагретой батареи водяного отопления *путем конвективного теплообмена* энергия передается к менее нагретым стенкам. В свою очередь, передача теплоты через стенку батареи от более нагретой внутренней поверхности к менее нагретой наружной поверхности происходит *путем теплопроводности*. Есть и третий вид теплообмена. Он осуществляется без непосредственного соприкосновения тел друг с другом и происходит между удаленными телами без посредства промежуточной среды. Этот вид теплообмена называется *теплообменом излучением*. Он происходит за счет испускания и поглощения телами электромагнитного излучения. Именно так Земля получает от Солнца энергию.

В отличие от внутренней энергии системы, которая является однозначной функцией состояния этой системы, понятия теплоты и работы имеют смысл только в связи с процессом изменения состояния системы. Они являются энергетическими характеристиками этого процесса. Как будет дальше показано, для перевода системы из одного и того же состояния 1 в одно и то же конечное состояние 2 необходимо сообщить системе различную теплоту и совершить над системой разную работу в зависимости от вида процесса 1 — 2, т. е. в зависимости от того, через какие промежуточные состояния проходит система. В отличие от этого изменение внутренней энергии системы не зависит от того, какой процесс происходит, и целиком определяется начальным и конечным состояниями системы. Можно сказать, что в данном состоянии термодинамическая система обладает определенным "запасом" внутренней энергии, но нельзя говорить ни о "запасе работы", ни о "запасе теплоты" в системе.

Существует качественная неравноценность между совершением работы и теплообменом как способами обмена энергией между макроскопическими системами. Совершение работы над системой может изменить любой вид энергии системы. Например, при быстром сжатии газа в сосуде с подвижным поршнем работа, совершаемая над газом

внешними силами, целиком идет на увеличение внутренней энергии газа. При неупругом соударении двух тел часть совершенной работы идет на изменение кинетической энергии тел, а часть – на изменение внутренней энергии тел. Если энергия сообщается системе в форме теплоты, то она идет на увеличение энергии теплового движения частиц системы (атомов, молекул и ионов). При этом увеличивается внутренняя энергия системы.

3.3. Первое начало термодинамики

Можно говорить о двух формах передачи энергии от одних тел к другим: работе и теплоте. Энергия механического движения может превращаться в энергию теплового движения, и наоборот. При этих превращениях соблюдается закон сохранения и превращения энергии; применительно к термодинамическим процессам этим законом и является *первое начало термодинамики.*

Допустим, что некоторая система (газ, заключенный в цилиндр под поршнем), обладая внутренней энергией U_1, получила некоторое количество теплоты Q и, перейдя в новое состояние, характеризующееся внутренней энергией U_2, совершила работу A над внешней средой, т. е. против внешних сил. Количество теплоты считается положительным, когда оно подводится к системе, а работа — положительной, когда система совершает ее против внешних сил. Опыт показывает, что в соответствии с законом сохранения энергии при любом способе перехода системы из первого состояния во второе изменение внутренней энергии $\Delta U = U_2 - U_1$ будет одинаковым и равным разности между количеством теплоты Q, полученным системой, и работой A, совершенной системой против внешних сил:

$$\Delta U = Q - A, \text{ или } Q = \Delta U + A. \qquad (3.4)$$

Уравнение (3.4) выражает **первое начало термодинамики** – теплота, сообщенная системе, идет на приращение внутренней энергии и совершение системой работы над внешними телами. Выражение (3.4) в дифференциальной форме будет иметь вид

$$\delta Q = dU + \delta A, \qquad (3.5)$$

где dU — бесконечно малое изменение внутренней энергии системы,

δA — элементарная работа, δQ — бесконечно малое количество теплоты.

В этом выражении dU является полным дифференциалом, а δA и δQ таковыми не являются. В дальнейшем будем использовать запись *первого начала термодинамики* в форме (3.5).

Из формулы (3.4) следует, что в СИ количество теплоты выражается в тех же единицах, что работа и энергия, т. е. в джоулях (Дж).

Если система возвращается в первоначальное состояние, то изменение ее внутренней энергии $\Delta U = 0$. Тогда, согласно первому началу термодинамики, $A = Q$, т. е. вечный двигатель первого рода — периодически действующий двигатель, который совершал бы бóльшую работу, чем сообщенная ему извне энергия, — невозможен (одна из формулировок *первого начала термодинамики*).

3.4. Теплоемкость

Одним из основных свойств тел, имеющих большое значение в термодинамическом методе исследования, является теплоемкость.

Теплоемкость – физическая характеристика вещества, которая показывает, какое количество энергии необходимо подвести к телу, чтобы повысить его температуру на один градус; численно равна отношению теплоты δQ, сообщаемой телу, к изменению dT температуры тела в рассматриваемом термодинамическом процессе:

$$C^* = \frac{\delta Q}{dT}. \qquad (3.6)$$

Теплоемкость тела зависит от его химического состава, массы тела и его термодинамического состояния, а также, как видно из определения C*, от вида процесса изменения состояния тела, в которое поступает теплота δQ.

Удельная теплоемкость вещества — величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 кг вещества на 1 К:

$$c = \frac{\delta Q}{mdT}.$$

Единица удельной теплоемкости — джоуль на килограмм - кельвин (Дж/(кг • К)).

Молярная теплоемкость — величина, равная количеству теплоты, необходимому для нагревания 1 моля вещества на 1 К:

$$C_m = \frac{\delta Q}{\nu dT},$$

где $\nu = m/M$ — количество вещества.

Единица молярной теплоемкости — джоуль на моль-кельвин (Дж/(моль · К)). Удельная теплоемкость связана с молярной C_m соотношением

$$C_m = cM, \tag{3.7}$$

где M — молярная масса вещества.

Различают теплоемкости при постоянном объеме и постоянном давлении в зависимости от того, какой параметр в процессе нагревания вещества поддерживается постоянным.

Запишем выражение первого начала термодинамики (3.5) для 1 моль газа с учетом формул (3.2) и (3.6)

$$C_m dT = dU_m + pdV_m. \tag{3.8}$$

Если газ нагревается при постоянном объеме, то работа внешних сил равна нулю (см. (3.2)) и сообщаемая газу извне теплота идет только на увеличение его внутренней энергии:

$$C_V = \frac{dU_m}{dT}, \tag{3.9}$$

т. е. молярная теплоемкость газа при постоянном объеме C_V равна изменению внутренней энергии 1 моль газа при повышении его температуры на 1 К. Согласно формуле (3.1)

$$dU_m = \frac{i}{2} RdT,$$

тогда

$$C_V = \frac{iR}{2}. \tag{3.10}$$

Если газ нагревается при постоянном давлении, то выражение (3.8) можно записать в виде

$$C_p = \frac{dU_m}{dT} + \frac{pdV_m}{dT}.$$

Учитывая, что $\frac{dU_m}{dT}$ не зависит от вида процесса (внутренняя энергия идеального газа не зависит ни от p, ни от V, а определяется лишь температурой Т) и всегда равна C_V (см. (3.9)), и дифференцируя уравнение Клапейрона — Менделеева $pV_m = RT$ (1.10) по Т (p = const), получаем

$$C_p = C_V + R. \qquad (3.11)$$

Выражение (3.11) называется уравнением Майера [Ю.Р. Майер (1814-1878) – немецкий естествоиспытатель]; оно показывает, что C_p всегда больше C_V на величину молярной газовой постоянной. Это объясняется тем, что при нагревании газа при постоянном давлении требуется еще дополнительное количество теплоты на совершение работы расширения газа, так как постоянство давления обеспечивается увеличением объема газа. Использовав выражение (3.10), выражение (3.11) можно записать в виде

$$C_p = \frac{i+2}{2} R. \qquad (3.12)$$

При рассмотрении термодинамических процессов важно знать характерное для каждого газа отношение C_p к C_V :

$$\gamma = C_p/C_V = (i + 2)/i. \qquad (3.13)$$

3.5. Применение первого начала термодинамики к изопроцессам

Среди равновесных процессов, происходящих в термодинамических системах, выделяются изопроцессы, т.е. процессы при которых один из основных параметров состояния сохраняется постоянным.

3.5.1. Изохорный процесс

Изохорный процесс (V = const). Диаграмма этого процесса (изохора) в координатах p,V изображается прямой, параллельной оси ординат (рис.

13), где процесс 1—2 есть изохорное нагревание, а 1—3 — изохорное охлаждение. При изохорном процессе газ не совершает работы над внешними телами, т. е. $\delta A = pdV = 0$.

Из первого начала термодинамики ($\delta Q = dU + \delta A$) для изохорного процесса следует, что вся теплота, сообщаемая газу, идет на увеличение его внутренней энергии: $\delta Q = dU$.

Согласно формуле (3.9), $dU_m = C_V dT$.
Тогда для произвольной массы газа получим

$$\delta Q = dU = \frac{m}{M} C_V dT. \qquad (3.14)$$

3.5.2. Изобарный процесс

Изобарный процесс (p = const). Диаграмма этого процесса (изобара) в координатах p,V изображается прямой, параллельной оси V. При изобарном процессе работа газа (см. формулу 3.3) при увеличении объема от V_1 до V_2 равна

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = p(V_2 - V_1) \qquad (3.15)$$

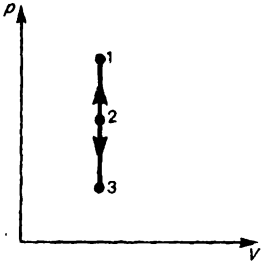


Рис. 13

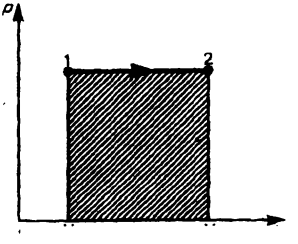


Рис. 14

и определяется площадью заштрихованного прямоугольника (рис. 14). Если использовать уравнение (1.11) Клапейрона – Менделеева для выбранных нами двух состояний, то

$$pV_1 = \frac{m}{M} RT_1,\ pV_2 = \frac{m}{M} RT_2,$$

откуда

$$V_2 - V_1 = \frac{m}{M}\frac{R}{p}(T_2 - T_1).$$

Тогда, выражение (3.15) для работы изобарного расширения примет вид

$$A = \frac{m}{M}\frac{R}{p}(T_2 - T_1). \qquad (3.16)$$

Из этого выражения вытекает физический смысл молярной газовой постоянной R: если $T_2 - T_1 = 1$K, то для 1 моль газа $R = A$, т. е. R численно равна работе изобарного расширения 1 моль идеального газа при нагревании его на 1 K.

В изобарном процессе при сообщении газу массой m количества теплоты

$$\delta Q = \frac{m}{M} C_p dT$$

его внутренняя энергия возрастает на величину (согласно формуле 3.9)

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT.$$

При этом газ совершит работу, определяемую выражением (3.16).

3.5.3. Изотермический процесс

Диаграмма этого процесса (изотерма) в координатах p, V представляет собой гиперболу (см. рис. 1), расположенную на диаграмме тем выше, чем выше температура, при которой происходит процесс.

Исходя из выражений (3.3) и (1.11), найдем работу изотермического расширения газа

$$A = \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Так как при T = const внутренняя энергия идеального газа не изменяется:

U-const $\Delta U = 0$ $Q = A$

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT = 0,$$

то из первого начала термодинамики ($\delta Q = dU + \delta A$) следует, что для изотермического процесса

$$\delta Q = \delta A,$$

т.е. все количество теплоты, сообщаемое газу, расходуется на совершение им работы против внешних сил:

$$Q = A = \frac{m}{M} RT \ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{m}{M} RT \ln \frac{V_2}{V_1}. \qquad (3.17)$$

Следовательно, для того чтобы при расширении газа температура не понижалась, к газу в течение изотермического процесса необходимо подводить количество теплоты, эквивалентное внешней работе расширения.

3.6. Адиабатический процесс. Политропный процесс

Адиабатическим называется процесс, при котором отсутствует теплообмен ($\delta Q = 0$) между системой и окружающей средой. Например, адиабатическим процессом можно считать процесс распространения звука в малом объеме, так как скорость распространения звуковой волны настолько велика, что обмен энергией между волной и средой произойти не успевает. Адиабатические процессы наблюдаются в двигателях внутреннего сгорания (расширение и сжатие горючей смеси в цилиндрах), в холодильных установках и т. д.

Из первого начала термодинамики ($\delta Q = dU + \delta A$) для адиабатического процесса следует, что

$$\delta A = - dU, \qquad (3.18)$$

т. е. внешняя работа совершается за счет изменения внутренней энергии системы.

Используя выражения (3.2) и (3.9), для произвольной массы газа перепишем уравнение (3.18) в виде

$$pdV = -\frac{m}{M} C_V dT. \qquad (3.19)$$

Продифференцировав уравнение состояния для идеального газа $pV = \frac{m}{M} RT$, получим

$$pdV + Vdp = \frac{m}{M} RdT. \qquad (3.20)$$

Исключим из (3.19) и (3.20) температуру T

$$\frac{pdV + Vdp}{pdV} = \frac{R}{C_V} = -\frac{C_p - C_V}{C_V}.$$

Разделив переменные и учитывая, что $C_p/C_V = \gamma$, найдем

$$dp/p = -\gamma\, dV/V.$$

Интегрируя это уравнение в пределах от p_1 до p_2 и соответственно от V_1 до V_2, а затем потенцируя, придем к выражению

$$p_2 / p_1 = (V_1 / V_2)^{\gamma}, \text{ или } p_2 V_1^{\gamma} = p_1 V_2^{\gamma}.$$

Так как состояния 1 и 2 выбраны произвольно, то можно записать уравнение адиабаты

$$pV^{\gamma} = \text{const}, \qquad (3.21)$$

называемое также уравнением Пуассона [С. Д. Пуассон (1781-1840) – французский математик и физик].

Запишем уравнение (3.21) в виде $pV \cdot V^{\gamma-1}$ и заменим pV на $\frac{m}{M} RT$. В результате получим уравнение адиабаты в переменных T,V или T, p:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \tag{3.22}$$

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{const}. \tag{3.23}$$

Выражения (3.21) — (3.23) представляют собой уравнения адиабатического процесса. В этих уравнениях безразмерная величина γ [см. (3.13) и (3.7)]

$$\gamma = C_p / C_V = c_p / c_v = (i+2)/i \tag{3.24}$$

называется показателем адиабаты (или коэффициентом Пуассона). Для одноатомных газов (Ne, He и др.), достаточно хорошо удовлетворяющих условию идеальности, $i = 3$, $\gamma = 1{,}67$. Для двухатомных газов (H_2, N_2, O_2 и др.) $i = 5$, $\gamma = 1{,}4$.

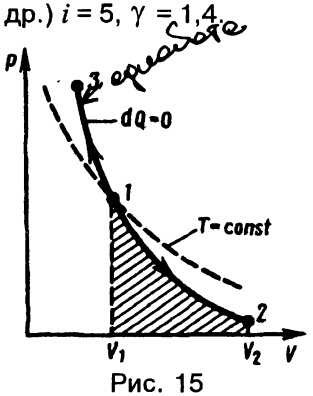


Рис. 15

Диаграмма адиабатического процесса (адиабата) в координатах p, V вычерчена на рисунке 15. Из него видно, что адиабата ($pV^{\gamma} = \text{const}$) расположена "круче", чем изотерма ($pV = \text{const}$). Это объясняется тем, что при адиабатическом сжатии 1—3 увеличение давления газа обусловлено не только уменьшением его объема, как при изотермическом сжатии, но и повышением температуры.

Вычислим работу, совершаемую газом в адиабатическом процессе. Запишем уравнение (3.18) в виде

$$\delta A = -\frac{m}{M} C_V dT.$$

Если газ адиабатически расширяется от объема V_1 до объема V_2, то его температура уменьшается от T_1 до T_2 и работа расширения идеального газа

$$A = -\frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} dT = \frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2). \tag{3.25}$$

Применяя те же приемы, что и при выводе формулы (3.22),

выражение (3.25) для работы при адиабатическом расширении можно привести к виду

$$A=\frac{p_1V_1}{\gamma-1}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right]=\frac{RT_1}{\gamma-1}\frac{m}{M}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right],$$

где $p_1V_1=\frac{m}{M}RT_1$.

Работа, совершаемая газом при адиабатическом расширении 1—2 (определяется площадью, заштрихованной на рис. 15), меньше, чем при изотермическом. Это объясняется тем, что при адиабатическом расширении происходит охлаждение газа, тогда как при изотермическом — температура поддерживается постоянной за счет притока извне эквивалентного количества теплоты.

Изохорный, изобарный, изотермический и адиабатический процессы имеют общую особенность — они происходят при постоянной теплоемкости. В первых двух процессах теплоемкости соответственно равны C_V и C_p, в изотермическом процессе ($dT = 0$) теплоемкость равна $\pm\infty$, в адиабатическом ($\delta Q = 0$) теплоемкость равна нулю. Все рассмотренные выше процессы называются **политропными**.

Уравнение политропы может быть записано следующим образом:

$$pV^n = \text{const}, \qquad (3.26)$$

где $n = (C - C_p)/(C - C_V)$ — показатель политропы. Очевидно, что при $C = 0$, $n = \gamma$, из (3.26) получается уравнение адиабаты; при $C = \infty$, $n = 1$ — уравнение изотермы; при $C = C_p$, $n = 0$ — уравнение изобары, при $C = C_V$, $n = \pm\infty$ — уравнение изохоры.

3.7. Обратимые и необратимые процессы

Круговым процессом (или циклом) называется процесс, при котором система, пройдя через ряд состояний, возвращается в исходное. На диаграмме цикл изображается замкнутой кривой (рис. 16). Цикл, совершаемый идеальным газом, можно разбить на процессы расширения (1—2) и сжатия (2—1) газа. Работа расширения (определяется площадью фигуры $1a2V_2V_1 1$) положительна ($dV>0$), работа сжатия (определяется площадью фигуры $2b1V_1V_2 2$) отрицательна ($dV<0$). Следовательно, работа, совершаемая газом за цикл,

определяется площадью, охватываемой замкнутой кривой. Если за цикл совершается положительная работа $A=\oint pdV > 0$ (цикл протекает по часовой стрелке), то он называется прямым (рис. 16, а), если за цикл совершается отрицательная работа $A=\oint pdV < 0$ (цикл протекает против часовой стрелки), то он называется обратным (рис. 16, б).

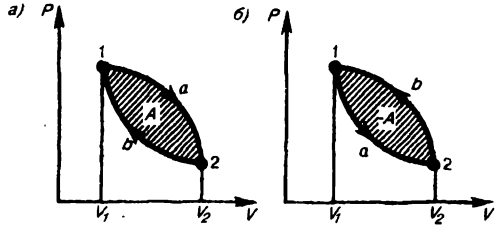


Рис. 16

Прямой цикл используется в **тепловых двигателях** — периодически действующих двигателях, совершающих работу за счет полученной извне теплоты. Обратный цикл используется в **холодильных машинах** — периодически действующих установках, в которых за счет работы внешних сил теплота переносится к телу с более высокой температурой.

В результате кругового процесса система возвращается в исходное состояние и, следовательно, полное изменение внутренней энергии газа равно нулю. Поэтому первое начало термодинамики (3.4) для кругового процесса

$$Q = \Delta U + A = A, \qquad (3.27)$$

т. е. работа, совершаемая за цикл, равна количеству полученной извне теплоты. Однако в результате кругового процесса система может теплоту как получать, так и отдавать, поэтому $Q = Q_1 - Q_2$, где Q_1 — количество теплоты, полученное системой, Q_2 — количество теплоты, отданное системой. Эффективность тепловых машин принято характеризовать коэффициентом полезного действия (КПД), который определяется как отношение совершаемой за цикл работы A к получаемой за цикл теплоте Q_1:

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}. \qquad (3.28)$$

Термодинамический процесс называется обратимым, если он может происходить как в прямом, так и в обратном направлении, причем если такой процесс происходит сначала в прямом, а затем в обратном направлении и система возвращается в исходное состояние, то в окружающей среде и в этой системе не происходит никаких изменений. Всякий процесс, не удовлетворяющий этим условиям, является необратимым.

Любой равновесный процесс является обратимым. Обратимость равновесного процесса, происходящего в системе, следует из того, что ее любое промежуточное состояние есть состояние термодинамического равновесия; для него "безразлично", идет процесс в прямом или обратном направлении. Реальные процессы сопровождаются диссипацией энергии (из-за трения, теплопроводности и т. д.), которая нами не обсуждается. Обратимые процессы — это идеализация реальных процессов. Их рассмотрение важно по двум причинам: 1) многие процессы в природе и технике практически обратимы; 2) обратимые процессы являются наиболее экономичными; имеют максимальный коэффициент полезного действия, что позволяет указать пути повышения КПД реальных тепловых двигателей.

3.8. Энтропия и ее статистическое толкование

Понятие энтропии введено в 1865 г. Р. Клаузиусом. Для выяснения физического содержания этого понятия рассматривают отношение теплоты Q, полученной телом в изотермическом процессе, к температуре T теплоотдающего тела, называемое приведенным количеством теплоты.

Приведенное количество теплоты, сообщаемое телу на бесконечно малом участке процесса, равно $\delta Q/T$. Анализ показывает, что приведенное количество теплоты, сообщаемое телу в любом обратимом круговом процессе, равно нулю:

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0. \qquad (3.29)$$

Из равенства нулю интеграла (3.29), взятого по замкнутому контуру,

следует, что подынтегральное выражение $\delta Q/T$ есть полный дифференциал некоторой функции, которая определяется только состоянием системы и не зависит от пути, каким система пришла в это состояние. Таким образом:

$$\frac{\delta Q}{T} = dS. \qquad (3.30)$$

Функция состояния, дифференциалом которой является $\delta Q/T$, называется **энтропией** и обозначается S.

Из формулы (3.29) следует, что для обратимых процессов изменение энтропии

$$\Delta S = 0. \qquad (3.31)$$

В термодинамике доказывается, что́ энтропия системы, совершающей необратимый цикл, возрастает:

$$\Delta S > 0. \qquad (3.32)$$

Выражения (3.31) и (3.32) относятся только к замкнутым системам, если же система обменивается теплотой с внешней средой, то ее энтропия может вести себя любым образом. Соотношения (3.31) и (3.32) можно представить в виде неравенства Клаузиуса

$$\Delta S \geq 0, \qquad (3.33)$$

т. е. энтропия замкнутой системы может либо возрастать (в случае необратимых процессов), либо оставаться постоянной (в случае обратимых процессов).

Если система совершает равновесный переход из состояния 1 в состояние 2, то согласно (3.30), изменение энтропии

$$\Delta S_{1\to 2} = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + \delta A}{T}, \qquad (3.34)$$

где подынтегральное выражение и пределы интегрирования определяются через величины, характеризующие исследуемый процесс. Формула (3.34) определяет энтропию лишь с точностью до постоянной.

Физический смысл имеет не сама энтропия, а разность энтропий.

Используя выражение (3.34), найдем изменение энтропии в процессах идеального газа. Так как

$$dU = \frac{m}{M} C_V dT \,,\ \delta A = pdV = \frac{m}{M} RT \frac{dV}{V},$$

то

$$\Delta S_{1\to 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M} C_V \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} + \frac{m}{M} R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V},$$

или

$$\Delta S_{1\to 2} = S_2 - S_1 = \frac{m}{M}\left(C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right), \qquad (3.35)$$

т. е. изменение энтропии $\Delta S_{1\to 2}$ идеального газа при переходе его из состояния 1 в состояние 2 не зависит от вида процесса перехода $1 \to 2$.

Так как для адиабатического процесса δQ = 0, то ΔS = 0 и, следовательно, S = const, т. е. адиабатический обратимый процесс протекает при постоянной энтропии. Поэтому его часто называют изоэнтропийным процессом. Из формулы (3.35) следует, что при изотермическом процессе ($T_1 = T_2$)

$$\Delta S = \frac{m}{M} R \ln \frac{V_2}{V_1};$$

при изохорном процессе ($V_1 = V_2$)

$$\Delta S = \frac{m}{M} C_V \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Энтропия обладает свойством аддитивности: энтропия системы равна сумме энтропий тел, входящих в систему.

Более глубокий смысл энтропии вскрывается в статистической физике: энтропия связывается с термодинамической вероятностью состояния системы. Статистический вес W системы — это число способов, которыми может быть реализовано данное состояние макроскопической

системы, или число микросостояний, посредством которых осуществляется данное макросостояние $W \geq 1$.

Согласно Больцману (1872), энтропия системы и статистический вес связаны между собой следующим образом:

$$S = k \ln W, \tag{3.36}$$

где k — постоянная Больцмана.

Таким образом, энтропия определяется натуральным логарифмом числа микросостояний. Формула Больцмана (3.36) позволяет дать энтропии следующее статистическое толкование: энтропия является мерой неупорядоченности системы. В самом деле, чем больше число микросостояний, реализующих данное макросостояние, тем больше энтропия. В состоянии равновесия число микросостояний максимально, при этом максимальна и энтропия.

Сопоставляя выражения (3.33) и (3.36), видим, что энтропия и термодинамическая вероятность состояний замкнутой системы могут либо возрастать (в случае необратимых процессов), либо оставаться постоянными (в случае обратимых процессов).

3.9. Второе начало термодинамики

Первое начало термодинамики, выражая закон сохранения и превращения энергии, не позволяет установить направление протекания термодинамических процессов. Кроме того, можно представить множество процессов, не противоречащих *первому началу*, в которых энергия сохраняется, а в природе они не осуществляются. Появление *второго начала* термодинамики связано с необходимостью дать ответ на вопрос, какие процессы в природе возможны, а какие – нет. *Второе начало* термодинамики определяет направление протекания термодинамических процессов.

Используя понятие энтропии и неравенство Клаузиуса (см. раздел 3.8), **второе начало термодинамики** можно сформулировать как закон возрастания энтропии замкнутой системы при необратимых процессах: любой необратимый процесс в замкнутой системе происходит так, что энтропия системы при этом возрастает.

Можно дать более краткую формулировку *второго начала* термодинамики: в процессах, происходящих в замкнутой системе, энтропия не убывает.

Здесь существенно то, что речь идет о замкнутых системах, так как в незамкнутых системах энтропия может вести себя любым образом (убывать, возрастать, оставаться постоянной). Кроме того, отметим еще

раз, что энтропия остается постоянной в замкнутой системе только при обратимых процессах. При необратимых процессах в замкнутой системе энтропия всегда возрастает.

Приведем еще две формулировки *второго начала* термодинамики:

1) невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является превращение теплоты, полученной от нагревателя, в эквивалентную ей работу;

2) невозможен круговой процесс, единственным результатом которого является передача теплоты от менее нагретого тела к более нагретому.

В середине XIX в. возникла проблема так называемой *тепловой смерти* Вселенной. Рассматривая Вселенную как замкнутую систему и применяя к ней *второе начало* термодинамики, Клаузиус свел его содержание к утверждению, что энтропия Вселенной должна достигнуть своего максимума. Переход теплоты от горячих тел к холодным приведет к тому, что температура всех тел во Вселенной сравняется, т. е. наступит полное тепловое равновесие и все процессы во Вселенной прекратятся — наступит *тепловая смерть* Вселенной. Ошибочность вывода о *тепловой смерти* заключается в том, что бессмысленно применять *второе начало* термодинамики к незамкнутым системам, например к такой безграничной и развивающейся системе, как Вселенная.

Первые два начала термодинамики дают недостаточно сведений о поведении термодинамических систем при нуле Кельвина. Всякое тело при этой температуре находится в состоянии, статистический вес которого равен единице. Согласно формуле (3.36) энтропия в этом случае равна нулю. Отсюда следует, что энтропия любого тела в состоянии равновесия стремится к нулю по мере приближения температуры к нулю Кельвина:

$$\lim_{T\to 0} S = 0.$$

Это утверждение называют **третьим началом термодинамики,** или теоремой Нернста [В. Ф. Г. Нернст (1864—1941) — немецкий физик и химик]. Из теоремы Нернста следует, что теплоемкости C_p и C_V при 0 К равны нулю.

3.10. Тепловые двигатели и холодильные машины. Цикл Карно и его КПД для идеального газа

Из *второго начала* термодинамики следует, что *вечный двигатель* второго рода — периодически действующий двигатель, совершающий

работу за счет охлаждения одного источника теплоты, — невозможен. Для иллюстрации этого положения рассмотрим работу теплового двигателя (рис.17).

От термостата (термостат – термодинамическая система, которая может обмениваться теплотой с телами без изменения температуры) с более высокой температурой T_1, называемого нагревателем, за цикл отнимается количество теплоты Q_1, а термостату с более низкой температурой T_2, называемому холодильником, за цикл передается количество теплоты Q_2, при этом совершается работа $A = Q_1 - Q_2$.

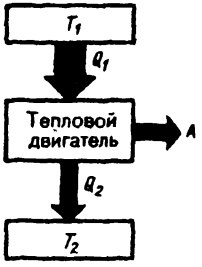


Рис. 17

Рис. 18

Чтобы коэффициент полезного действия теплового двигателя (3.28) был равен 1, необходимо выполнение условия $Q_2 = 0$, т. е. тепловой двигатель должен иметь один источник теплоты, а это невозможно. Французский физик и инженер Н.Л.С. Карно (1796 — 1832) показал, что для работы теплового двигателя необходимо не менее двух источников теплоты с различными температурами, иначе это противоречило бы второму началу термодинамики.

Процесс, идущий в противоположном направлении, используется в холодильной машине, принцип действия которой представлен на рис. 18. Системой за цикл от термостата с более низкой температурой T_2 отнимается количество теплоты Q_2 и отдается термостату с более высокой температурой T_1 количество теплоты Q_1. Для кругового процесса, согласно (3.27), $Q = A$, но, по условию, $Q = Q_2 - Q_1 < 0$, поэтому $A < 0$ и $Q_2 - Q_1 = -A$, или $Q_1 = Q_2 + A$, т. е. количество теплоты Q_1, отданное системой источнику теплоты при более высокой температуре T_1, больше количества теплоты Q_2, полученного от источника теплоты при более низкой температуре T_2, на величину работы, совершенной над системой. Следовательно, без совершения работы нельзя отбирать теплоту от менее нагретого тела и отдавать ее более нагретому. Это утверждение есть не что иное, как *второе начало* термодинамики.

Однако *второе начало* термодинамики не следует представлять так, что оно всегда "запрещает" переход теплоты от менее нагретого тела к более нагретому. Ведь именно такой переход осуществляется в холодильной машине. Но при этом надо помнить, что внешние силы совершают работу над системой, т. е. этот переход не является единственным результатом процесса.

Основываясь на *втором начале* термодинамики, **Карно** доказал **теорему**, носящую теперь его имя:

"Из всех периодически действующих тепловых машин, имеющих одинаковые температуры нагревателей (T_1) и холодильников (T_2), наибольшим КПД обладают обратимые машины; при этом КПД обратимых машин, работающих при одинаковых температурах нагревателей (T_1) и холодильников (T_2), равны друг другу и не зависят от природы рабочего тела (тела, совершающего круговой процесс и обменивающегося энергией с другими телами), а определяются только температурами нагревателя и холодильника".

Карно теоретически проанализировал обратимый наиболее экономичный цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат. Его называют циклом Карно.

Рассмотрим прямой цикл Карно, в котором в качестве рабочего тела используется идеальный газ, заключенный в сосуд с подвижным поршнем.

Цикл Карно изображен на рис. 19, где изотермические расширение и сжатие заданы соответственно кривыми 1—2 и 3—4, а адиабатические расширение и сжатие — кривыми 2—3 и 4—1. При изотермическом процессе U = const, поэтому, согласно уравнению (3.17), количество теплоты Q_1, полученное газом от нагревателя, равно работе расширения A_{12}, совершаемой газом при переходе из состояния 1 в состояние 2:

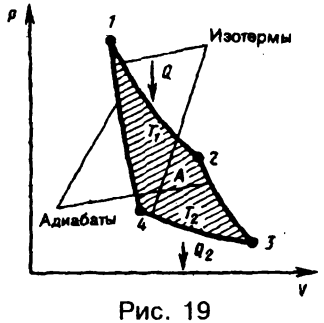


Рис. 19

$$A_{12} = \frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} = Q_1 . \qquad (3.37)$$

При адиабатическом расширении 2—3 теплообмен с окружающей средой отсутствует и работа расширения A_{23} совершается за счет изменения внутренней энергии [см. формулы (3.18) и (3.25)]:

$$A_{23} = -\frac{m}{M} C_V (T_2 - T_1) .$$

Количество теплоты Q_2, отданное газом холодильнику при изотермическом сжатии, равно работе сжатия A_{34}:

$$A_{34} = \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = -Q_2. \qquad (3.38)$$

Работа адиабатического сжатия

$$A_{41} = -\frac{m}{M} C_V (T_1 - T_2) = -A_{23}.$$

Работа, совершаемая в результате кругового процесса:

$$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + A_{41} = Q_1 + A_{23} - Q_2 - A_{23} = Q_1 - Q_2$$

и, как можно показать, определяется площадью, заштрихованной на рис. 19.

КПД цикла Карно, согласно (3.28),

$$\eta = A/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1.$$

Применив уравнение (3.22) для адиабат 2—3 и 4—1, получим

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \; T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1}$$

откуда

$$V_2/V_1 = V_3/V_4. \qquad (3.39)$$

Подставляя уравнения (3.37) и (3.38) в формулу (3.28) и учитывая (3.39), получаем

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{\frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - \frac{m}{M} RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{\frac{m}{M} RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}, \qquad (3.40)$$

т.е. для цикла Карно КПД действительно определяется только температурами нагревателя и холодильника. Для его повышения необходимо увеличивать разность температур нагревателя и холодильника. Например, при T_1 = 400 K и T_2 = 300 K η=0,25. Если же температуру нагревателя повысить на 100 K, а температуру холодильника понизить на 50 K, то η=0,5. КПД всякого реального теплового двигателя из-за трения и неизбежных тепловых потерь гораздо меньше вычисленного для цикла Карно.

Обратный цикл Карно положен в основу действия тепловых насосов. В отличие от холодильных машин тепловые насосы должны как можно больше тепловой энергии отдавать горячему телу, например системе отопления. Часть этой энергии отбирается от окружающей среды с более низкой температурой, а часть — получается за счет механической работы, производимой, например, компрессором.

4. ФИЗИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА

4.1. Явления переноса в термодинамически неравновесных системах

Неравновесное состояние термодинамической системы – состояние, в котором хотя бы один из параметров термодинамической системы изменяется либо в пространстве, либо во времени.

Если система выведена из состояния равновесия и предоставлена самой себе, то через некоторое время она снова придет в равновесное состояние. Этот процесс перехода из неравновесного состояния в равновесное называется релаксацией системы, а промежуток времени, в течение которого система приходит в равновесное состояние равновесия, называется **временем релаксации системы**

В термодинамически неравновесных системах возникают особые необратимые процессы, называемые явлениями переноса. **Явления переноса** – группа необратимых процессов, связанных с выравниванием неоднородностей плотности, температуры или скорости упорядоченного перемещения отдельных слоев вещества. К явлениям

переноса относятся теплопроводность (обусловлена переносом энергии), диффузия (обусловлена переносом массы) и внутреннее трение (обусловлено переносом импульса).

4.2. Среднее число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул

Молекулы газа, находясь в состоянии хаотического движения, непрерывно сталкиваются друг с другом. Между двумя последовательными столкновениями молекулы проходят некоторый путь λ, который называется **длиной свободного пробега**. В общем случае длина пути между последовательными столкновениями различна, но так как мы имеем дело с огромным числом молекул и они находятся в беспорядочном движении, то можно говорить о средней длине свободного пробега молекул $<\lambda>$.

Минимальное расстояние, на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется *эффективным диаметром молекулы d* (рис. 20).

Так как за 1 с молекула проходит в среднем путь, равный средней скорости $<\upsilon>$, и если $<z>$ — среднее число столкновений, испытываемых одной молекулой газа за 1 с, то средняя длина свободного пробега $<\lambda>=<\upsilon>/<z>$.

Для определения $<z>$ представим себе молекулу в виде шарика диаметром d, которая движется среди других "застывших" молекул. Эта молекула столкнется только с теми молекулами, центры которых находятся на расстояниях, равных или меньших d (рис. 21).

Среднее число столкновений $<z>$ за 1с равно числу молекул в объеме V цилиндра: $<z> = nV$, где n — концентрация молекул, $V = \pi d^2 <\upsilon>$, ($<\upsilon>$ — средняя скорость молекулы или путь, пройденный ею за 1с). Таким образом, среднее число столкновений $<z> = n\pi d^2 <\upsilon>$.

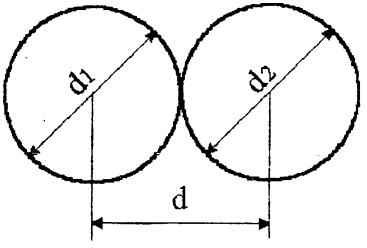


Рис. 20

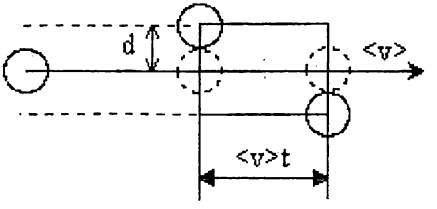


Рис. 21

При учете взаимного движения молекул $\langle z \rangle = \sqrt{2}\, n \pi d^2 \langle \upsilon \rangle$. Тогда средняя длина свободного пробега $\langle \lambda \rangle = 1/(\sqrt{2}\, n \pi\, d^2)$, т. е. $\langle \lambda \rangle$ обратно пропорциональна концентрации n молекул.

3. Теплопроводность

Для простоты ограничимся одномерными явлениями переноса. Систему отсчета выберем так, чтобы ось x была ориентирована в направлении переноса.

Если в одной области газа средняя кинетическая энергия молекул больше, чем в другой, то с течением времени вследствие постоянных столкновений молекул происходит процесс выравнивания средних кинетических энергий молекул, т. е., иными словами, выравнивание температур.

Перенос энергии в форме теплоты подчиняется закону Фурье [Ж.Фурье (1768-1830) – французский математик и физик], который в случае стационарности может быть записан:

$$j_E = -K \frac{dT}{dx}, \qquad (4.1)$$

где j_E — плотность теплового потока — величина, определяемая энергией, переносимой в форме теплоты в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси x, K — теплопроводность (коэффициент теплопроводности), $\frac{dT}{dx}$ – градиент температуры, равный скорости изменения температуры на единицу длины x в направлении нормали к этой площадке. Знак минус показывает, что при теплопроводности энергия переносится в направлении убывания температуры (поэтому знаки j_E и $\frac{dT}{dx}$ противоположны). Теплопроводность K численно равна плотности теплового потока при градиенте температуры, равном единице. Можно показать, что

$$K = \tfrac{1}{3} C_V \rho \langle \upsilon \rangle \langle \lambda \rangle, \qquad (4.2)$$

где C_v — удельная теплоемкость газа при постоянном объеме (количество теплоты, необходимое для нагревания 1 кг газа на 1 К при постоянном объеме), ρ — плотность газа, $\langle \upsilon \rangle$ — средняя скорость теплового движения молекул, $\langle \lambda \rangle$ — средняя длина свободного пробега.

4.4. Диффузия

Явление диффузии заключается в том, что происходит самопроизвольное проникновение и перемешивание частиц двух соприкасающихся газов, жидкостей и даже твердых тел; диффузия сводится к обмену масс частиц этих тел, возникает и продолжается, пока существует градиент плотности. Во время становления молекулярно-кинетической теории по вопросу диффузии возникли противоречия. Так как молекулы движутся с огромными скоростями, диффузия должна происходить очень быстро. Если же открыть в комнате сосуд с пахучим веществом, то запах распространяется довольно медленно. Однако противоречия здесь нет. Молекулы при атмосферном давлении обладают малой длиной свободного пробега и, сталкиваясь с другими молекулами, в основном "стоят" на месте.

Явление диффузии для химически однородного газа подчиняется закону Фика [А.Фик (1829-1901) – немецкий ученый], который в случае стационарности может быть записан

$$j_m = -D\frac{d\rho}{dx}, \qquad (4.3)$$

где j_m — плотность потока массы — величина, определяемая массой вещества, диффундирующего в единицу времени через единичную площадку, перпендикулярную оси x; D — диффузия (коэффициент диффузии); $\frac{d\rho}{dx}$ — градиент плотности, равный скорости изменения плотности на единицу длины x в направлении нормали к этой площадке. Знак минус показывает, что перенос массы происходит в направлении убывания плотности (поэтому знаки j_m и $\frac{d\rho}{dx}$ противоположны). Диффузия D численно равна плотности потока массы при градиенте плотности, равном единице. Согласно кинетической теории газов

$$D = \frac{1}{3}\langle \upsilon \rangle \langle \lambda \rangle .. \qquad (4.4)$$

4.5. Внутреннее трение (вязкость)

Механизм возникновения внутреннего трения между параллельными слоями газа (жидкости), движущимися с различными скоростями, заключается в том, что из-за хаотического теплового движения происходит обмен молекулами между слоями, в результате чего импульс слоя, движущегося быстрее, уменьшается, движущегося медленнее — увеличивается, что приводит к торможению слоя, движущегося быстрее, и ускорению слоя, движущегося медленнее.

Сила внутреннего трения между двумя слоями газа (жидкости) подчиняется закону Ньютона [И.Ньютон (1643-1727) – английский ученый]:

$$F = \eta \left| \frac{d\upsilon}{dx} \right| S, \tag{4.5}$$

где η — динамическая вязкость (вязкость); $\frac{d\upsilon}{dx}$ — градиент скорости, показывающий быстроту изменения скорости в направлении x, перпендикулярном направлению движения слоев; S — площадь, на которую действует сила F.

Взаимодействие двух слоев согласно второму закону Ньютона можно рассматривать как процесс, при котором от одного слоя к другому в единицу времени передается импульс, по модулю равный действующей силе. Тогда выражение (4.5) можно представить в виде

$$j_p = -\eta \frac{d\upsilon}{dx}, \tag{4.6}$$

где j_p — плотность потока импульса — величина, определяемая полным импульсом, переносимым в единицу времени в положительном направлении оси x через единичную площадку, перпендикулярную оси x; $\frac{d\upsilon}{dx}$ — градиент скорости. Знак минус указывает, что импульс переносится в направлении убывания скорости (поэтому знаки j_p и $\frac{d\upsilon}{dx}$ противоположны).

Динамическая вязкость η численно равна плотности потока импульса при градиенте скорости, равном единице; она вычисляется по формуле

$$\eta = \frac{1}{3}\rho\langle\upsilon\rangle\langle\lambda\rangle. \qquad (4.7)$$

Из сопоставления формул (4.1), (4.3) и (4.5), описывающих явления переноса, следует, что закономерности всех явлений переноса сходны между собой. Эти законы были установлены задолго до того, как они были обоснованы и выведены из молекулярно-кинетической теории, позволившей установить, что внешнее сходство их математических выражений обусловлено общностью лежащего в основе явлений теплопроводности, диффузии и внутреннего трения молекулярного механизма перемешивания молекул в процессе их хаотического движения и столкновений друг с другом.

Выражения для коэффициентов переноса могут быть выведены из кинетической теории. Из формул (4.2), (4.4) и (4.7) вытекают простые зависимости между λ, D и η: $\eta = \rho D$, $\frac{\lambda}{\eta C_V} = 1$. Используя эти формулы, можно по найденным из опыта одним величинам определить другие.

4.6. Вакуум

Газ, давление которого ниже атмосферного, называется *разреженным газом*. Такое состояние газа называют также *вакуумом*. Мерой степени разрежения (вакуума) служит отношение средней длины свободного пробега молекул газа $<\lambda>$, связанной с их взаимными столкновениями в газе, и характерного размера сосуда, в котором находится газ. **Вакуум** – состояние газа, при котором средняя длина свободного пробега $<\lambda>$ того же порядка, что и характерный размер сосуда d, в котором заключен газ, или больше. В зависимости от величины отношения $\frac{\langle\lambda\rangle}{d}$ различают низкий $\left(\frac{\langle\lambda\rangle}{d} \quad 1\right)$, средний $\left(\frac{\langle\lambda\rangle}{d} \approx 1\right)$ и высокий $\left(\frac{\langle\lambda\rangle}{d} \quad 1\right)$ вакуум. При высоком вакууме молекулы газа пролетают от одной стенки сосуда к другой практически без столкновений между собой. В этом случае длина свободного пробега молекул определяется размерами и формой сосуда, т. е. не зависит ни от плотности газа, ни от размера его молекул. Некоторые характеристики вакуума различных степеней в вакуумных установках с характерным размером $d \cong 0{,}1$ м приведены в таблице 2.

Таблица 2

Характеристики вакуума различных степеней в вакуумных установках

Характеристика	Вакуум		
	низкий	средний	высокий
Давление, Па	10^5—10	10—10^{-2}	10^{-2}—10^{-6}
Концентрация, $м^{-3}$	10^{25} — 10^{22}	10^{22}— 10^{19}	10^{19}— 10^{14}
Зависимость коэффициентов переноса, теплопроводности и вязкости от давления	Не зависят от давления	Определяется параметром $<\lambda>/d$	Прямо пропорциональны давлению

Вопросы создания вакуума имеют большое значение в технике, так как, например, во многих современных электронных приборах используются электронные пучки, формирование которых возможно только в условиях вакуума. Для получения различных степеней разрежения применяются вакуумные насосы. В настоящее время применяются вакуумные насосы, позволяющие получить давление в диапазоне 10^5 – 10^{-12} Па.

Теория явлений переноса, изложенная в разделах 4.3; 4.4; 4.5, основана на предположении о том, что $<\lambda>$ во много раз меньше линейных размеров сосуда. Поэтому она неприменима к разреженным газам.

Уменьшение плотности сильно разреженного газа, не вызывая изменения $<\lambda>$, приводит к убыли числа молекул, участвующих в процессе переноса импульса или внутренней энергии. Поэтому коэффициенты внутреннего трения и теплопроводности газа в состоянии высокого вакуума прямо пропорциональны его плотности. В состояниях вакуума в газах практически отсутствует внутреннее трение, а существует лишь внешнее трение движущегося газа о стенки сосуда. Это связано с тем, что изменение импульса молекул происходит только в результате их взаимодействия со стенками. Сила трения, действующая на единицу площади стенки, в первом приближении пропорциональна скорости движения газа и его плотности. Такая закономерность резко отличается от закона Ньютона (4.5) для внутреннего трения.

Отсутствие соударений между молекулами разреженного газа изменяет характер закономерностей процесса теплопроводности в

разреженных газах. Свободно перемещаясь от одной стенки сосуда к другой, молекулы непосредственно обмениваются энергией со стенками, имеющими температуры T_1 и T_2. Теплота, отданная (или полученная) за единицу времени, пропорциональна разности температур и плотности газа. Закон Фурье для теплопроводности (4.1) здесь неприменим. Особенности процесса теплопроводности в разреженных газах используются на практике для создания тепловой изоляции. Так, например, для уменьшения теплообмена между телом и окружающей средой тело помещают в сосуд Дьюара [Д. Дьюар (1842—1923) — английский химик и физик]. Сосуд Дьюара (рис. 22) имеет двойные стенки. Между стенками находится разреженный воздух, теплопроводность которого мала. Эта же идея использована в так называемых "вакуумных окнах".

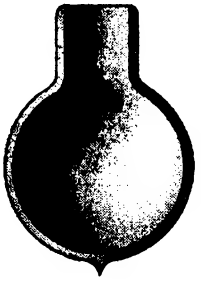


Рис. 22

Рассмотрим два сосуда 1 и 2, поддерживаемых соответственно при температурах T_1 и T_2 (рис. 23) и соединенных между собой трубкой. Если длина свободного пробега молекул гораздо меньше диаметра соединительной трубки ($<\lambda> \quad d$), то стационарное состояние газа характеризуется равенством давлений в обоих сосудах ($p_1 = p_2$). Стационарное же состояние разреженного газа ($<\lambda> \quad d$), находящегося в двух сосудах, соединенных трубкой, возможно лишь в случае, удовлетворяющем равенству

$$n_1 \langle \upsilon_1 \rangle = n_2 \langle \upsilon_2 \rangle, \qquad (4.8)$$

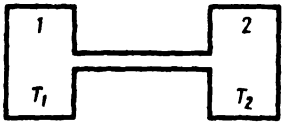


Рис. 23

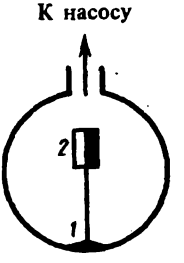


Рис. 24

где n_1 и n_2 — концентрации молекул в обоих сосудах, $\langle \upsilon_1 \rangle$ и $\langle \upsilon_2 \rangle$ — средние скорости молекул. Учитывая, что $n = p/(kT)$ и $\langle \upsilon \rangle = \sqrt{8RT/\pi M}$, из условия (4.8) получаем

$$p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2}, \qquad (4.9)$$

т. е. в условиях высокого вакуума выравнивание давлений происходит иначе, чем при низком. Если в откачанный стеклянный баллон (рис. 24) на пружину 1 насадить слюдяной листочек 2, одна сторона которого зачернена, и освещать его, то возникнет разность температур между светлой и зачерненной поверхностями листочка. Из выражения (4.9) следует, что в данном случае разным будет и давление, т. е. молекулы от зачерненной поверхности будут отталкиваться с большей силой, чем от светлой, в результате чего листочек отклонится. Это явление называется *радиометрическим эффектом*.

5. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ, ЖИДКОСТИ И ТВЕРДЫЕ ТЕЛА

5.1. Силы и потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия

Модель идеального газа, используемая в молекулярно-кинетической теории газов, позволяет описывать поведение разреженных реальных газов при достаточно высоких температурах и низких давлениях. При выводе уравнения состояния идеального газа размерами молекул и их взаимодействием друг с другом пренебрегают. Повышение давления приводит к уменьшению среднего расстояния между молекулами, поэтому необходимо учитывать объем молекул и взаимодействие между ними. Модель идеального газа становится непригодна.

При рассмотрении *реальных газов* — газов, свойства которых зависят от взаимодействия молекул, надо учитывать силы межмолекулярного взаимодействия. Они проявляются на расстояниях $< 10^{-9}$ м и быстро убывают при увеличении расстояния между молекулами. Такие силы называются *короткодействующими*.

В XX в., по мере развития представлений о строении атома и квантовой механики, было выяснено, что между молекулами вещества

одновременно действуют силы притяжения и силы отталкивания. На рис. 25, а, приведена качественная зависимость сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния r между молекулами, где F_o и $F_п$ — соответственно силы отталкивания и притяжения, а F — их результирующая. Силы отталкивания считаются положительными, а силы взаимного притяжения — отрицательными.

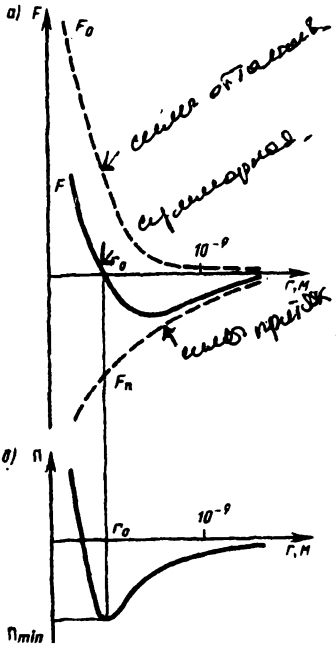


Рис. 25

На расстоянии $r = r_o$ результирующая сила $F = 0$, т. е. силы притяжения и отталкивания уравновешивают друг друга. Таким образом, расстояние r_o соответствует равновесному расстоянию между молекулами, на котором бы они находились в отсутствие теплового движения. При $r < r_o$ преобладают силы отталкивания ($F > 0$), при $r > r_o$ — силы притяжения ($F < 0$). На расстояниях $r > 10^{-9}$ м межмолекулярные силы взаимодействия практически отсутствуют ($F \to 0$).

Элементарная работа δA силы F при увеличении расстояния между молекулами на dr совершается за счет уменьшения взаимной потенциальной энергии молекул, т. е.

$$\delta A = Fdr = -dП. \qquad (5.1)$$

Из анализа качественной зависимости потенциальной энергии взаимодействия молекул от расстояния между ними (см. рис. 25, б) следует, что если молекулы находятся друг от друга на расстоянии, на котором межмолекулярные силы взаимодействия не действуют ($r \to \infty$), то $П = 0$. При постепенном сближении молекул между ними появляются силы притяжения ($F < 0$), которые совершают положительную работу ($\delta A = Fdr > 0$). Тогда, согласно выражению (5.1), потенциальная энергия взаимодействия уменьшается, достигая минимума при $r = r_o$. При $r < r_o$ с уменьшением r силы отталкивания ($F > 0$) резко возрастают и совершаемая против них работа отрицательна ($\delta A = Fdr < 0$). Потенциальная энергия начинает тоже резко возрастать и становится положительной. Из данной потенциальной кривой следует, что система

из двух взаимодействующих молекул в состоянии устойчивого равновесия ($r = r_0$) обладает минимальной потенциальной энергией.

Критерием различных агрегатных состояний вещества является соотношение между величинами $П_{min}$ и kT. $П_{min}$ — наименьшая потенциальная энергия взаимодействия молекул — определяет работу, которую нужно совершить против сил притяжения для того, чтобы разъединить молекулы, находящиеся в равновесии ($r = r_0$); kT определяет удвоенную среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы хаотического (теплового) движения молекул.

Если $П_{min} << kT$, то вещество находится в газообразном состоянии, так как интенсивное тепловое движение молекул препятствует соединению молекул, сблизившихся до расстояния r_0, т. е. вероятность образования ансамблей из молекул достаточно мала. Если $П_{min} >> kT$, то вещество находится в твердом состоянии, так как молекулы, притягиваясь друг к другу, не могут удалиться на знанительные расстояния и колеблются около положений равновесия, определяемого расстоянием r_0. Если $П_{min} \cong kT$, то вещество находится в жидком состоянии, так как в результате теплового движения молекулы перемещаются в пространстве, обмениваясь местами, но не расходясь на расстояние, превышающее r_0.

Таким образом, любое вещество в зависимости от температуры может находиться в газообразном, жидком или твердом агрегатном состоянии, причем температура перехода из одного агрегатного состояния в другое зависит от значения $П_{min}$ для данного вещества. Например, у инертных газов $П_{min}$ мало, а у металлов – велико, поэтому при обычных (комнатных) температурах они находятся соответственно в газообразном и твердом состояниях.

5.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Учитывая собственный объем молекул и силы межмолекулярного взаимодействия, голландский физик И. Ван-дер-Ваальс (1837—1923) вывел уравнение состояния реального газа. Ван-дер-Ваальс в уравнении Клапейрона — Менделеева предложил учесть следующее:

1. Собственный объем молекул. Наличие сил отталкивания, которые противодействуют проникновению в занятый молекулой объем других молекул, сводится к тому, что фактический свободный объем, в котором могут двигаться молекулы реального газа, будет не V_m, а $V_m - b$, где b — объем, занимаемый самими молекулами.

Объем b равен учетверенному собственному объему молекул. Если, например, в сосуде находятся две молекулы, то центр любой из них не

может приблизиться к центру другой молекулы на расстояние, меньшее диаметра d молекулы. Это означает, что для центров обеих молекул оказывается недоступным сферический объем радиуса d, т. е. объем, равный восьми объемам молекулы или учетверенному объему молекулы в расчете на одну молекулу.

2. Притяжение молекул. Действие сил притяжения газа приводит к появлению дополнительного давления на газ, называемого внутренним давлением. По вычислениям Ван-дер-Ваальса, внутреннее давление обратно пропорционально квадрату молярного объема, т.е.

$$p' = a/V_m^2, \qquad (5.2)$$

где a — постоянная Ван-дер-Ваальса, характеризующая силы межмолекулярного притяжения, V_m — молярный объем.

Вводя эти поправки, получим **уравнение Ван-дер-Ваальса** для моля газа (уравнение состояния реальных газов)

$$\left(p + a/V_m^2\right)\left(V_m - b\right) = RT. \qquad (5.3)$$

Для произвольного количества вещества ν газа (ν=m/M) с учетом того, что $V = \nu V_m$, уравнение Ван-дер-Ваальса примет вид

$$\left(p + \nu^2 a/V^2\right)\left(V/\nu - b\right) = RT, \left(p + \nu^2 a/V^2\right)\left(V - \nu b\right) = \nu RT,$$

где поправки a и b — постоянные для каждого газа величины, определяемые опытным путем.

При выводе уравнения Ван-дер-Ваальса сделан целый ряд упрощений, поэтому оно также весьма приближенное, хотя и лучше (особенно для несильно сжатых газов) согласуется с опытом, чем уравнение состояния *идеального газа*.

Для исследования поведения *реальных газов* рассмотрим изотермы Ван-дер-Ваальса—кривые зависимости p от V_m при заданных T, определяемые уравнением Ван-дер-Ваальса (5.3) для моля газа. Эти кривые, рассматриваемые для четырех различных температур (рис. 26), имеют довольно своеобразный характер. При высоких температурах ($T > T_k$) изотерма реального газа отличается от изотермы идеального газа только некоторым искажением ее формы, оставаясь монотонно

спадающей кривой. При некоторой температуре $T_к$ на изотерме имеется лишь одна точка перегиба K.

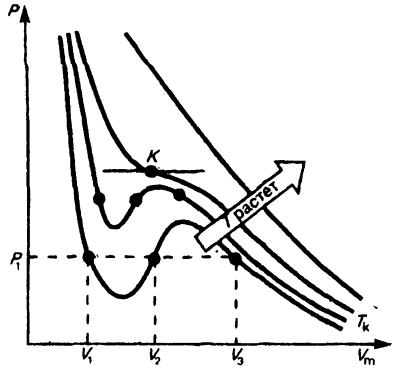


Рис. 26

Эта изотерма называется критической, соответствующая ей температура $T_к$ — критической температурой; точка перегиба K называется критической точкой; в этой точке касательная к ней параллельна оси абсцисс. Соответствующие этой точке объем $V_к$ и давление $p_к$ называются также критическими. Состояние с критическими параметрами ($p_к$, $V_к$, $T_к$) называется **критическим состоянием**. В критическом состоянии исчезают различия физических свойств жидкости и пара, находящихся в термодинамическом равновесии. При низких температурах ($T < T_к$) изотермы имеют волнообразный участок, сначала монотонно опускаясь вниз, затем монотонно поднимаясь вверх и снова монотонно опускаясь.

Для пояснения характера изотерм преобразуем уравнение Ван-дер-Ваальса (5.3) к виду

$$p_k V_m^{\,3} - \left(RT_k + p_k b\right) V_m^{\,2} + aV_m - ab = 0. \qquad (5.4)$$

Уравнение (5.4) при заданных p и T является уравнением третьей степени относительно V_m, следовательно, оно может иметь либо три вещественных корня, либо один вещественный и два мнимых, причем физический смысл имеют лишь вещественные положительные корни. Поэтому первому случаю соответствуют изотермы при низких температурах [три значения объема газа V_1, V_2 и V_3 отвечают (символ "m" для простоты опускаем) одному значению давления p_1], второму

случаю — изотермы при высоких температурах.

Рассматривая различные участки изотермы при $T < T_к$ (рис. 27), видим, что на участках 1—3 и 5—7 при уменьшении объема V_m давление p возрастает, что естественно. На участке 3—5 сжатие вещества приводит к уменьшению давления; практика же показывает, что такие состояния в природе не осуществляются. Наличие участка 3—5 означает, что при постепенном изменении объема вещество не может оставаться все время в виде однородной среды; в некоторый момент должно наступить скачкообразное изменение состояния и распад вещества на две фазы. Таким образом, истинная изотерма будет иметь вид ломаной линии 7—6—2—1. Часть 6—7 отвечает газообразному состоянию, а часть 2—1 — жидкому. В состояниях, соответствующих горизонтальному участку изотермы 6—2, наблюдается равновесие жидкой и газообразной фаз вещества. Вещество в газообразном состоянии при температуре ниже критической называется паром, а **пар**, находящийся в равновесии со своей жидкостью, называется **насыщенным**.

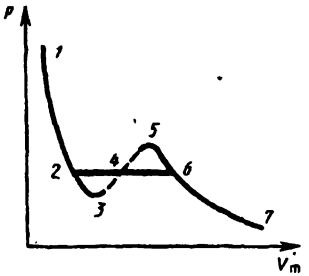
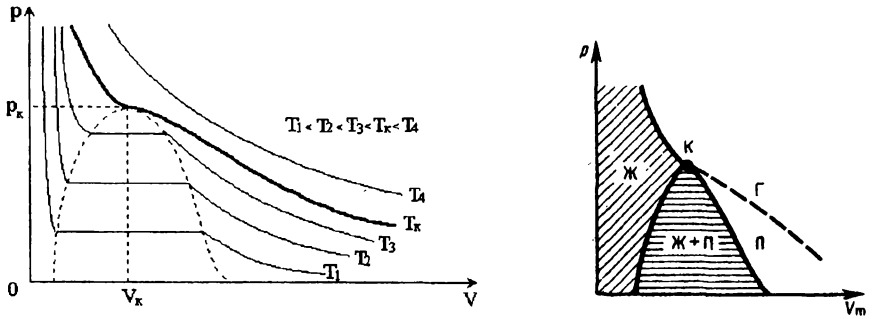


Рис. 27

Данные выводы, следующие из анализа уравнения Ван-дер-Ваальса, были подтверждены опытами ирландского ученого Т. Эндрюса (1813—1885), изучавшего изотермическое сжатие углекислого газа. Отличие экспериментальных (Эндрюс) и теоретических (Ван-дер-Ваальс) изотерм заключается в том, что превращению газа в жидкость в первом случае соответствуют горизонтальные участки изотерм, а во втором — волнообразные.

Если через крайние точки горизонтальных участков семейства изотерм провести линию, то получится колоколообразная кривая (рис. 28, а), ограничивающая область двухфазных состояний вещества. Эта кривая и критическая изотерма делят диаграмму p, V_m под изотермой на три области: под колоколообразной кривой располагается область двухфазных состояний (жидкость и насыщенный пар), слева от нее находится область жидкого состояния, а справа — область пара (рис. 28, б). Пар отличается от остальных газообразных состояний тем, что при изотермическом сжатии претерпевает процесс сжижения. Газ же при температуре выше критической не может быть превращен в жидкость ни при каком давлении.



а) б)

Рис. 28

Сравнивая изотерму Ван-дер-Ваальса с изотермой Эндрюса (верхняя кривая на рис. 29), видим, что последняя имеет прямолинейный участок 2—6, соответствующий двухфазным состояниям вещества. Правда, при некоторых условиях могут быть реализованы состояния, изображаемые участками ван-дер-ваальсовой изотермы 5—6 и 2—3. Эти неустойчивые состояния называются *метастабильными*. Участок 2—3 изображает перегретую жидкость, 5—6 — пересыщенный пар. Обе фазы ограниченно устойчивы.

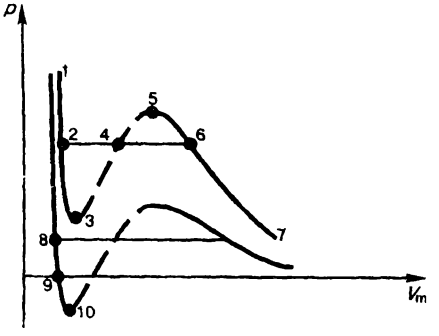


Рис. 29

При достаточно низких температурах изотерма пересекает ось V_m, переходя в область отрицательных давлений (нижняя кривая на рис. 29). Вещество под отрицательным давлением находится в состоянии растяжения. При некоторых условиях такие состояния также реализуются. Участок 8—9 на нижней изотерме соответствует перегретой жидкости, участок 9—10 — растянутой жидкости.

5.3. Внутренняя энергия реального газа

Внутренняя энергия реального газа складывается из кинетической энергии теплового движения его молекул и потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия. Потенциальная энергия реального газа обусловлена только силами притяжения между молекулами. Наличие сил притяжения приводит к возникновению внутреннего давления на газ [см. (5.2)]: $p' = a/V_m$.

Работа, которая затрачивается для преодоления сил притяжения, действующих между молекулами газа, как известно из механики, идет на увеличение потенциальной энергии системы, т. е. $\delta A = p'd V_m = \delta \Pi$,

или $\delta \Pi = \frac{a}{V_m^2} dV_m$, откуда $\Pi = -a/V_m$ (постоянная интегрирования принята равной нулю). Знак минус означает, что молекулярные силы, создающие внутреннее давление p', являются силами притяжения (см. раздел 5.1). Учитывая оба слагаемых, получим, что внутренняя энергия моля реального газа

$$U_m = C_V T - a/V_m \qquad (5.5)$$

растет с повышением температуры и увеличением объема.

Если газ расширяется без теплообмена с окружающей средой (адиабатический процесс, т. е. $\delta Q = 0$) и не совершает внешней работы (расширение газа в вакуум, т. е. $\delta A = 0$), то на основании первого начала термодинамики ($\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A$) получим, что

$$U_1 = U_2. \qquad (5.6)$$

Следовательно, при адиабатическом расширении без совершения внешней работы внутренняя энергия газа не изменяется.

Равенство (5.6) формально справедливо как для *идеального*, так и для реального газов, но физический смысл его для обоих случаев совершенно различен. Для *идеального* газа равенство $U_1 = U_2$ означает равенство температур ($T_1 = T_2$), т. е. при адиабатическом расширении *идеального газа* его температура не изменяется. Для *реального газа* из равенства (27.2), учитывая, что для моля газа

$$U_1 = C_V T_1 - a/V_1, \; U_2 = C_V T_2 - a/V_2, \qquad (5.7)$$

получаем

$$T_1 - T_2 = \frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right).$$

Так как $V_2 > V_1$, то $T_1 > T_2$, т. е. *реальный газ* при адиабатическом расширении в вакуум охлаждается. При адиабатическом сжатии *реальный газ* нагревается.

5.4. Эффект Джоуля — Томсона

Если *идеальный* газ адиабатически расширяется и совершает при этом работу, то он охлаждается, так как работа в данном случае совершается за счет его внутренней энергии (см. раздел 3.4). Подобный процесс, но с *реальным газом* — адиабатическое расширение *реального газа* с совершением внешними силами положительной работы — осуществили английские физики Дж. Джоуль и У. Томсон.

На рис. 30 представлена схема их опыта. В теплоизолированной трубке с пористой перегородкой находятся два поршня, которые могут перемещаться без трения. Пусть сначала слева от перегородки газ под поршнем 1 находится под давлением p_1, занимает объем V_1 при температуре T_1, а справа газ отсутствует (поршень 2 придвинут к перегородке). После прохождения газа через пористую перегородку в правой части газ характеризуется параметрами p_2, V_2, T_2. Давления p_1 и p_2 поддерживаются постоянными ($p_1 > p_2$).

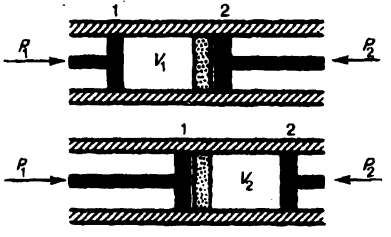


Рис. 30

Так как расширение газа происходит без теплообмена с окружающей средой (адиабатически), то на основании *первого начала* термодинамики

$$\delta Q = (U_2 - U_1) + \delta A = 0. \qquad (5.8)$$

Внешняя работа, совершаемая газом, состоит из положительной работы при движении поршня 2 ($A_2 = p_2 V_2$) и отрицательной при движении поршня 1 ($A_1 = p_1 V_1$), т. е. $\delta A = A_2 - A_1$. Подставляя выражения для работ в формулу (5.8), получаем

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2. \qquad (5.9)$$

Ради простоты рассмотрим 1 моль газа. Подставляя в формулу (5.9) выражение (5.7) и рассчитанные из уравнения Ван-дер-Ваальса (5.3) значения p_1V_1 и p_2V_2 (символ "m" опять опускаем) и производя элементарные преобразования, получаем

$$T_2 - T_1 = \frac{2a\left(1/V_2 - 1/V_1\right) - b\left(p_2 - p_1\right)}{C_V + R} - \frac{ab\left(1/V_2^2 - 1/V_1^2\right)}{C_V + R}. \qquad (5.10)$$

Из выражения (5.10) следует, что знак разности (T_2 — T_1) зависит от того, какая из поправок Ван-дер-Ваальса играет большую роль. Проанализируем данное выражение, сделав допущение, $p_2 << p_1$ и $V_2 >> V_1$:

1) $a \cong 0$ — не учитываем силы притяжения между молекулами, а учитываем лишь размеры самих молекул. Тогда

$$T_2 - T_1 \approx \frac{-b\left(p_2 - p_1\right)}{C_V + R} > 0,$$

т. е. газ в данном случае нагревается;

2) $b \cong 0$ — не учитываем размеров молекул, а учитываем лишь силы притяжения между молекулами. Тогда

$$T_2 - T_1 \approx \frac{2a\left(1/V_2 - 1/V_1\right)}{C_V + R} < 0,$$

т. е. газ в данном случае охлаждается;

3) учитываем обе поправки. Подставив в выражение (5.10) вычисленное из уравнения Ван-дер-Ваальса (5.3) значение p_1, получим

$$T_2 - T_1 \approx \frac{-\frac{2a}{V_1} + \frac{bRT_1}{V_1 - b}}{C_V + R} + \frac{\frac{ba}{V_1^2} - \frac{ab}{V_1^2}}{C_V + R} + \frac{\frac{bRT_1}{V_1 - b} - \frac{2a}{V_1}}{C_V + R}, \qquad (5.11)$$

т. е. знак разности температур зависит от значений начального объема V_1 и начальной температуры T_1.

Изменение температуры реального газа в результате его адиабатического расширения, или, как говорят, адиабатического дросселирования — медленного прохождения газа под действием перепада давления сквозь дроссель (например, пористую перегородку), называется **эффектом Джоуля — Томсона**. Эффект Джоуля — Томсона принято называть положительным, если газ в процессе дросселирования охлаждается ($\Delta T < 0$), и отрицательным, если газ нагревается ($\Delta T > 0$).

В зависимости от условий дросселирования для одного и того же газа эффект Джоуля — Томсона может быть как положительным, так и отрицательным. Температура, при которой (для данного давления) происходит изменение знака эффекта Джоуля — Томсона, называется **температурой инверсии**. Ее зависимость от объема получим, приравняв выражение (5.11) нулю при $V_1 = V_2$:

$$T = \frac{2a}{Rb}\left(1 - \frac{b}{V}\right). \qquad (5.12)$$

Кривая, определяемая уравнением (5.12), — кривая инверсии — приведена на рис. 31. Область выше этой кривой соответствует отрицательному эффекту Джоуля — Томсона, ниже — положительному. Отметим, что при больших перепадах давления на дросселе температура газа изменяется значительно. Так, при перепадах давления от 20 до 0,1 МПа и начальной температуре 17° С воздух охлаждается на 35° С.

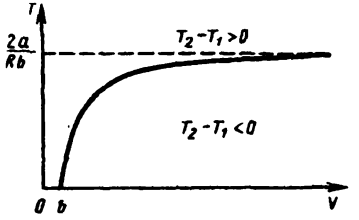


Рис. 31

5.5. Сжижение газов

Превращение любого газа в жидкость — сжижение газа — возможно лишь при температуре ниже критической (см. раздел 5.2). При ранних попытках сжижения газов оказалось, что некоторые газы (Cl_2, CO_2, NH_3) легко сжижались изотермическим сжатием, а целый ряд газов (O_2, N_2, H_2, He) сжижению не поддавался. Подобные неудачные попытки

объяснил Д. И. Менделеев, показавший, что сжижение этих газов производилось при температуре, большей критической, и поэтому заранее было обречено на неудачу. Впоследствии удалось получить жидкий кислород, азот и водород (их критические температуры равны соответственно 154,4, 126,1 и 33 К), а в 1908 г. нидерландский физик Г. Камерлинг-Оннес (1853—1926) добился сжижения гелия, имеющего самую низкую критическую температуру (5,3 К).

Для сжижения газов чаще применяются два промышленных метода, в основе которых используется либо эффект Джоуля — Томсона, либо охлаждение газа при совершении им работы.

Схема одной из установок, в которой используется эффект Джоуля—Томсона, — машины Линде [К. Линде (1842—1934) — немецкий физик и инженер] — представлена на рис. 32. Воздух в компрессоре (К) сжимается до давления в десятки мегапаскаль и охлаждается в холодильнике (Х) до температуры ниже температуры инверсии, в результате чего при дальнейшем расширении газа наблюдается положительный эффект Джоуля — Томсона (охлаждение газа при его расширении). Затем сжатый воздух проходит по внутренней трубе теплообменника (ТО) и пропускается через дроссель (Др), при этом он сильно расширяется и охлаждается. Расширившийся воздух вновь засасывается по внешней трубе теплообменника, охлаждая вторую порцию сжатого воздуха, текущего по внутренней трубе. Так как каждая следующая порция воздуха предварительно охлаждается, а затем пропускается через дроссель, то температура понижается все больше. В результате 6—8-часового цикла часть воздуха ($\approx 5\%$), охлаждаясь до температуры ниже критической, сжижается и поступает в дьюаровский сосуд (ДС) (см. раздел 4.6), а остальная его часть возвращается в теплообменник.

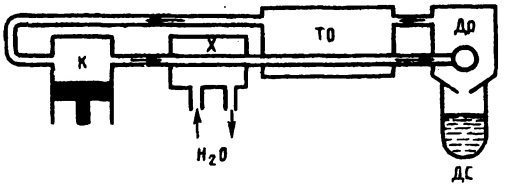


Рис. 32

Второй метод сжижения газов основан на охлаждении газа при совершении им работы. Сжатый газ, поступая в поршневую машину (детандер), расширяется и совершает при этом работу по передвижению поршня. Так как работа совершается за счет внутренней энергии газа, то его температура при этом понижается.

Русский физик П. Л. Капица (1894-1984) предложил вместо детандера применять турбодетандер, в котором газ, сжатый всего лишь до 500—600 кПа, охлаждается, совершая работу по вращению турбины. Этот метод был успешно применен П. Л. Капицей для сжижения гелия, предварительное охлаждение которого производилось жидким азотом. Современные мощные холодильные установки работают по принципу турбодетандера.

5.6. Свойства жидкостей. Поверхностное натяжение

Жидкость является агрегатным состоянием вещества, промежуточным между газообразным и твердым, поэтому она обладает свойствами как газообразных, так и твердых веществ. Жидкости подобно твердым телам обладают определенным объемом, а подобно газам принимают форму сосуда, в котором они находятся. Теория жидкости до настоящего времени полностью не развита.

Рентгеноструктурный анализ жидкостей показал, что характер расположения частиц жидкости является промежуточным между газом и твердым телом. В газах молекулы движутся хаотично, поэтому нет никакой закономерности в их взаимном расположении. Для твердых тел наблюдается так называемый дальний порядок в расположении частиц, т. е. их упорядоченное расположение, повторяющееся на больших расстояниях. В жидкостях имеет место так называемый ближний порядок в расположении частиц, т. е. их упорядоченное расположение, повторяющееся на расстояниях, сравнимых с межатомными.

На каждую молекулу жидкости со стороны окружающих молекул действуют силы притяжения, быстро убывающие с расстоянием (см. рис. 25); следовательно, начиная с некоторого минимального расстояния, силами притяжения между молекулами можно пренебречь. Это расстояние (порядка 10^{-9} м) называется *радиусом молекулярного действия* r, а сфера радиуса r — сферой молекулярного действия.

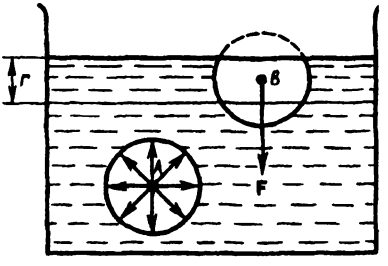


Рис. 33

Выделим внутри жидкости какую-либо молекулу А (рис. 33) и проведем вокруг нее сферу радиуса r. Достаточно, согласно определению, учесть действие на данную молекулу только тех молекул, которые находятся внутри сферы молекулярного действия. Силы, с которыми эти молекулы действуют на молекулу А, направлены в разные стороны и в среднем скомпенсированы, поэтому результирующая сила, действующая на молекулу внутри жидкости со стороны других молекул, равна нулю. Иначе обстоит дело, если молекула, например молекула В, расположена от поверхности на расстоянии, меньшем r. В данном случае сфера молекулярного действия лишь частично расположена внутри жидкости. Так как концентрация молекул в расположенном над жидкостью газе мала по сравнению с их концентрацией в жидкости, то равнодействующая сил F, приложенных к каждой молекуле поверхностного слоя, не равна нулю и направлена внутрь жидкости. Таким образом, результирующие силы всех молекул поверхностного слоя оказывают на жидкость давление, называемое молекулярным (или внутренним). Молекулярное давление не действует на тело, помещенное в жидкость, так как оно обусловлено силами, действующими только между молекулами самой жидкости.

Суммарная энергия частиц жидкости складывается из энергии их хаотического (теплового) движения и потенциальной энергии, обусловленной силами межмолекулярного взаимодействия. Для перемещения молекулы из глубины жидкости в поверхностный слой надо затратить работу. Эта работа совершается за счет кинетической энергии молекул и идет на увеличение их потенциальной энергии. Поэтому молекулы поверхностного слоя жидкости обладают большей потенциальной энергией, чем молекулы внутри жидкости. Эта дополнительная энергия, которой обладают молекулы в поверхностном слое жидкости, называемая поверхностной энергией, пропорциональна площади слоя ΔS:

$$\Delta E = \sigma \Delta S, \qquad (5.13)$$

где σ — поверхностное натяжение.

Так как равновесное состояние характеризуется минимумом потенциальной энергии, то жидкость при отсутствии внешних сил будет принимать такую форму, чтобы при заданном объеме она имела минимальную поверхность, т. е. форму шара. Наблюдая мельчайшие капельки, взвешенные в воздухе, мы можем видеть, что они действительно имеют форму шариков, но несколько искаженную из-за

действия сил земного тяготения. В условиях невесомости капля любой жидкости (независимо от ее размеров) имеет сферическую форму, что доказано экспериментально на космических кораблях.

Рассмотрим поверхность жидкости (рис. 34), ограниченную замкнутым контуром. Под действием сил поверхностного натяжения (направлены по касательной к поверхности жидкости и перпендикулярно участку контура, на который они действуют) поверхность жидкости сократилась и рассматриваемый контур переместился в положение, отмеченное пунктиром. Силы, действующие со стороны выделенного участка на граничащие с ним участки, совершают работу $\Delta A = f \Delta l \Delta x$, где f — сила поверхностного натяжения, действующая на единицу длины контура поверхности жидкости.

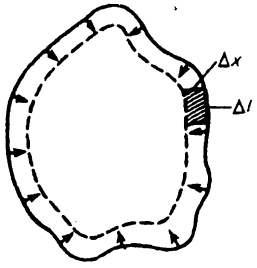


Рис. 34

Из рис. 34 видно, что $\Delta l \Delta x = \Delta S$, т. е.

$$\Delta A = f \Delta S. \qquad (5.14)$$

Эта работа совершается за счет уменьшения поверхностной энергии, т. е.

$$\Delta A = \Delta E. \qquad (5.15)$$

Из сравнения выражений (5.13) — (5.15) видно, что

$$\sigma = f, \qquad (5.16)$$

т. е. поверхностное натяжение σ равно силе поверхностного натяжения, приходящейся на единицу длины контура, ограничивающего поверхность. Единица измерения поверхностного натяжения — ньютон на метр (Н/м) или джоуль на квадратный метр (Дж/м^2) [см. (5.16) и (5.13)]. Большинство жидкостей при температуре 300 К имеет поверхностное натяжение порядка 10^{-2}—10^{-1} Н/м. Поверхностное натяжение с повышением температуры уменьшается, так как увеличиваются средние расстояния между молекулами жидкости.

Поверхностное натяжение существенным образом зависит от примесей, имеющихся в жидкостях. Вещества, ослабляющие

поверхностное натяжение жидкости, называются *поверхностно-активными*. Наиболее известным поверхностно-активным веществом по отношению к воде является мыло. Оно сильно уменьшает ее поверхностное натяжение (примерно с $7{,}5 \cdot 10^{-2}$ до $4{,}5 \cdot 10^{-2}$ Н/м). Поверхностно-активными веществами, понижающими поверхностное натяжение воды, являются также спирты, эфиры, нефть и др.

Существуют вещества (сахар, соль), которые увеличивают поверхностное натяжение жидкости благодаря тому, что их молекулы взаимодействуют с молекулами жидкости сильнее, чем молекулы жидкости между собой. Например, если посолить мыльный раствор, то в поверхностный слой жидкости выталкивается молекул мыла больше, чем в пресной воде. В мыловаренной технике мыло "высаливается" этим способом из раствора.

5.7. Капиллярные явления

Капиллярные явления — физические явления, обусловленные поверхностным натяжением на границе раздела несмешивающихся сред.

5.7.1. Смачивание

Смачивание – явление, которое наблюдается на границе соприкосновения трех агрегатных состояний: жидкость, газ, твердое тело.

Из практики известно, что капля воды растекается на стекле и принимает форму, изображенную на рис. 35, в то время как ртуть на той же поверхности превращается в несколько сплюснутую каплю (рис. 36). В первом случае говорят, что жидкость смачивает твердую поверхность, во втором — не смачивает ее. Смачивание зависит от характера сил, действующих между молекулами поверхностных слоев соприкасающихся сред. Для смачивающей жидкости силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела больше, чем между молекулами самой жидкости, и жидкость стремится увеличить поверхность соприкосновения с твердым телом. Для несмачивающей жидкости силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела меньше, чем между молекулами жидкости, и жидкость стремится уменьшить поверхность своего соприкосновения с твердым телом.

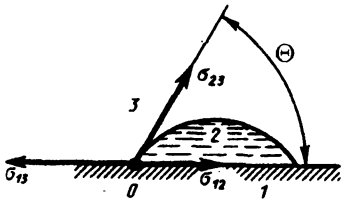


Рис. 35

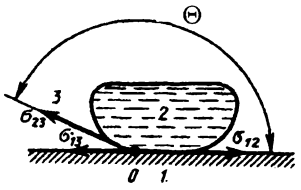


Рис. 36

К линии соприкосновения трех сред (точка O есть ее пересечение с плоскостью чертежа) приложены три силы поверхностного натяжения, которые направлены по касательной внутрь поверхности соприкосновения соответствующих двух сред (рис. 35 и 36). Эти силы, отнесенные к единице длины линии соприкосновения, равны соответствующим поверхностным натяжениям σ_{12}, σ_{13}, σ_{23}. Угол Θ между касательными к поверхности жидкости и твердого тела называется *краевым углом*. Условием равновесия капли (см. рис. 35) является равенство нулю суммы проекций сил поверхностного натяжения на направление касательной к поверхности твердого тела, т. е.

$$-\sigma_{13} + \sigma_{12} + \sigma_{23}\cos\Theta = 0,$$

откуда

$$\cos\Theta = (\sigma_{13} - \sigma_{12})/\sigma_{23}. \qquad (5.17)$$

Из условия (5.17) вытекает, что краевой угол может быть острым или тупым в зависимости от значений σ_{13} и σ_{12}. Если $\sigma_{13} > \sigma_{12}$ то $\cos\Theta > 0$ и угол Θ — острый (рис. 35), т. е. жидкость смачивает твердую поверхность. Если $\sigma_{13} < \sigma_{12}$, то $\cos\Theta < 0$ и угол Θ — тупой (рис. 36), т. е. жидкость не смачивает твердую поверхность. Краевой угол удовлетворяет условию (5.17), если

$$|\sigma_{13} - \sigma_{12}|/\sigma_{23} \leq 1. \qquad (5.18)$$

Если условие (5.18) не выполняется, то капля жидкости 2 ни при каких значениях Θ не может находиться в равновесии. Если $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, то жидкость растекается по поверхности твердого тела, покрывая его тонкой пленкой (например, керосин на поверхности

стекла), — имеет место полное смачивание (в данном случае $\Theta = 0$). Если ($\sigma_{12} > \sigma_{13} + \sigma_{23}$, то жидкость стягивается в шаровую каплю, в пределе имея с ней лишь одну точку соприкосновения (например, капля воды на поверхности парафина), — имеет место полное несмачивание (в данном случае $\Theta = \pi$).

Смачивание и несмачивание являются понятиями относительными, т. е. жидкость, смачивающая одну твердую поверхность, не смачивает другую. Например, вода смачивает стекло, но не смачивает парафин; ртуть не смачивает стекло, но смачивает чистые поверхности металлов.

Явления смачивания и несмачивания имеют большое значение в технике. Например, в методе флотационного обогащения руды (отделение руды от пустой породы) ее, мелко раздробленную, взбалтывают в жидкости, смачивающей пустую породу и не смачивающей руду. Через эту смесь продувается воздух, а затем она отстаивается. При этом смоченные жидкостью частицы породы опускаются на дно, а крупинки минералов "прилипают" к пузырькам воздуха и всплывают на поверхность жидкости. При механической обработке металлов их смачивают специальными жидкостями, что облегчает и ускоряет обработку.

5.7.2. Давление под искривленной поверхностью жидкости

Если поверхность жидкости не плоская, а искривленная, то она оказывает на жидкость избыточное (добавочное) давление. Это давление, обусловленное силами поверхностного натяжения, для выпуклой поверхности положительно, а для вогнутой поверхности — отрицательно.

Для расчета избыточного давления предположим, что свободная поверхность жидкости имеет форму сферы радиуса R, от которой мысленно отсечен шаровой сегмент, опирающийся на окружность радиуса $r = R\sin\alpha$ (рис. 37). На каждый бесконечно малый элемент длины Δl этого контура действует сила поверхностного натяжения $\Delta F = \sigma \Delta l$ касательная к поверхности сферы. Разложив ΔF на два компонента (ΔF_1 и ΔF_2), видим, что геометрическая сумма сил ΔF_2, равна нулю, так как эти силы на противоположных сторонах контура направлены в обратные стороны и взаимно уравновешиваются. Поэтому равнодействующая сил поверхностного натяжения, действующих на вырезанный сегмент, направлена перпендикулярно плоскости сечения внутрь жидкости и равна алгебраической сумме составляющих ΔF_1

$$F = \sum \Delta F_1 = \sum \Delta F \sin\alpha = \sum \sigma \Delta l \frac{r}{R} = \frac{\sigma r}{R} \sum \Delta l = \frac{\sigma r}{R} 2\pi r.$$

Разделив эту силу на площадь основания сегмента πr^2, вычислим избыточное давление на жидкость, создаваемое силами поверхностного натяжения и обусловленное кривизной поверхности:

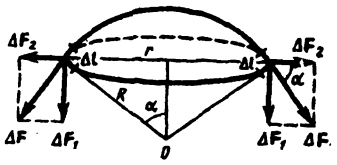


Рис. 37

$$\Delta p = \frac{F}{S} = \frac{2\sigma\pi r^2}{R\pi r^2} = \frac{2\sigma}{R}. \qquad (5.19)$$

Если поверхность жидкости вогнутая, то можно доказать, что результирующая сила поверхностного натяжения направлена из жидкости и равна

$$\Delta p = -\frac{2\sigma}{R}. \qquad (5.20)$$

ф-ла Лапласа

Следовательно, давление внутри жидкости под вогнутой поверхностью меньше, чем в газе, на величину Δp.

Формулы (5.19) и (5.20) являются частным случаем **формулы Лапласа** [П. Лаплас (1749—1827) — французский ученый], определяющей избыточное давление для произвольной поверхности жидкости двоякой кривизны:

$$\Delta p = \sigma \left(1/R_1 + 1/R_2 \right), \qquad (5.21)$$

где R_1 и R_2 — радиусы кривизны двух любых взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности жидкости в данной точке. Радиус кривизны положителен, если центр кривизны соответствующего сечения находится внутри жидкости, и отрицателен, если центр кривизны находится вне жидкости.

Для сферической искривленной поверхности ($R_1 = R_2 = R$) выражение (5.21) переходит в (5.19), для цилиндрической ($R_1 = R$ и $R_2 = \infty$) — избыточное давление

$$\Delta p = \sigma \left(1/R + 1/\infty \right) = \sigma/R.$$

В случае плоской поверхности ($R_1 = R_2 = \infty$) силы поверхностного натяжения избыточного давления не создают.

5.7.3. Поведение жидкостей в капиллярах

Если поместить узкую трубку (капилляр) одним концом в жидкость, налитую в широкий сосуд, то вследствие смачивания или несмачивания жидкостью стенок капилляра кривизна поверхности жидкости в капилляре становится значительной. Если жидкость смачивает материал трубки, то внутри ее поверхность жидкости — мениск — имеет вогнутую форму, если не смачивает — выпуклую (рис. 38).

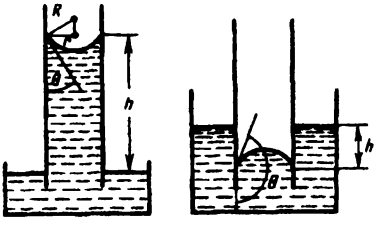


Рис. 38

Под вогнутой поверхностью жидкости появится отрицательное избыточное давление, определяемое по формуле (5.20). Наличие этого давления приводит к тому, что жидкость в капилляре поднимается, так как под плоской поверхностью жидкости в широком сосуде избыточного давления нет. Если же жидкость не смачивает стенки капилляра, то положительное избыточное давление приведет к опусканию жидкости в капилляре. Жидкость в капилляре поднимается или опускается на такую высоту h, при которой давление столба жидкости (гидростатическое давление) ρgh уравновешивается избыточным давлением Δp, т. е. $2\sigma / R = \rho gh$, где ρ — плотность жидкости, g — ускорение свободного падения.

Если r — радиус капилляра, Θ — краевой угол, то из рис. 38 следует, что $(2\sigma \cos\Theta)/r = \rho gh$, откуда

$$h = (2\sigma \cos\Theta)/(\rho gr). \qquad (5.22)$$

В соответствии с тем, что смачивающая жидкость по капилляру поднимается, а несмачивающая — опускается, из формулы (5.22) при

$\Theta < \pi/2$ ($\cos\Theta > 0$), получим положительные значения h, а при $\Theta > \pi/2$ ($\cos\Theta < 0$) — отрицательные. Из выражения (5.22) видно также, что высота поднятия (опускания) жидкости в капилляре обратно пропорциональна его радиусу. В тонких капиллярах жидкость поднимается достаточно высоко. Так, при полном смачивании ($\Theta = 0$) вода ($\rho = 1000$ кг/м^3, $\rho = 0{,}073$ Н/м) в капилляре диаметром 10 мкм поднимается на высоту $h \cong 3$ м.

Капиллярные явления играют большую роль в природе и технике. Например, влагообмен в почве и в растениях осуществляется за счет поднятия воды по тончайшим капиллярам. На этом явлении основано действие фитилей, впитывание влаги бетоном и т. д.

5.8. Кристаллы

Кристаллы – твердые тела, отличающиеся периодичностью пространственного расположения атомов, молекул или ионов, из которых они состоят. Кристаллы имеют правильную геометрическую форму, которая, как показали рентгенографические исследования немецкого физика М. Лауэ (1879—1960), является результатом упорядоченного расположения частиц (атомов, молекул, ионов), составляющих кристалл. Структура, для которой характерно регулярное расположение частиц с периодической повторяемостью в трех измерениях, называется кристаллической решеткой. Точки, в которых расположены частицы, а точнее — средние равновесные положения, около которых частицы совершают колебания, называются *узлами кристаллической решетки*.

Кристаллические тела можно разделить на две группы: монокристаллы и поликристаллы.

5.8.1. Монокристаллы

Монокристаллы — твердые тела, частицы которых образуют единую кристаллическую решетку. Кристаллическая структура монокристаллов обнаруживается по их внешней форме. Хотя внешняя форма монокристаллов одного типа может быть различной, но углы между соответствующими гранями у них остаются постоянными, подчиняясь закону постоянства углов. Правильная форма кристаллов связана с закономерным размещением частиц, образующих кристалл. Монокристаллами является большинство минералов. Однако крупные природные монокристаллы встречаются довольно редко (например, лед,

поваренная соль, исландский шпат). В настоящее время многие монокристаллы выращиваются искусственно. Характерной особенностью монокристаллов является их **анизотропность**, т. е. зависимость физических свойств — упругих, механических, тепловых, электрических, магнитных, оптических — от направления. Анизотропия монокристаллов объясняется тем, что в кристаллической решетке различно число частиц, приходящихся на одинаковые по длине, но разные по направлению отрезки (рис. 39), т. е. плотность расположения частиц кристаллической решетки по разным направлениям неодинакова, что и приводит к различию свойств кристалла вдоль этих направлений.

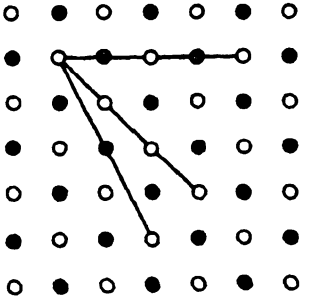


Рис. 39

5.8.2. Поликристаллы

Условия роста крупных монокристаллов (чистый раствор, медленное охлаждение и т. д.) часто не выдерживаются, поэтому большинство твердых тел имеет мелкокристаллическую структуру, т. е. состоит из множества беспорядочно ориентированных мелких кристаллических зерен. Такие твердые тела называются поликристаллами (многие горные породы, металлы и сплавы).

В поликристаллах анизотропия наблюдается только для отдельных мелких кристалликов, но их различная ориентация приводит к тому, что свойства поликристалла по всем направлениям в среднем одинаковы.

5.9. Типы кристаллических твердых тел

Существует два метода классификации кристаллов: 1) кристаллографический, в котором изучается пространственная периодичность в расположении частиц; 2) физический, в котором изучается природа частиц, расположенных в узлах кристаллической решетки, и характер сил взаимодействия между ними.

5.9.1. Кристаллографический метод классификации кристаллов

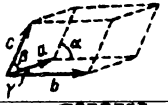
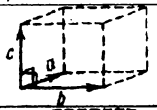
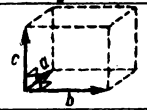
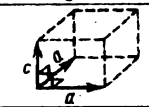
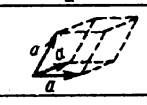
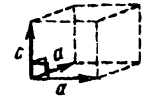
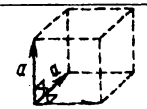
В данном случае важна только пространственная периодичность в расположении частиц, поэтому можно отвлечься от их внутренней структуры, рассматривая частицы как геометрические точки.

Кристаллическая решетка может обладать различными видами симметрии. Симметрия кристаллической решетки — ее свойство совмещаться с собой при некоторых пространственных перемещениях, например параллельных переносах, поворотах, отражениях или их комбинациях и т. д. Кристаллической решетке, как доказал русский кристаллограф Е. С. Федоров (1853—1919), присущи 230 комбинаций элементов симметрии, или 230 различных пространственных групп.

С переносной симметрией в трехмерном пространстве связывают

Таблица 3

Характеристики и формы элементарных кристаллических ячеек

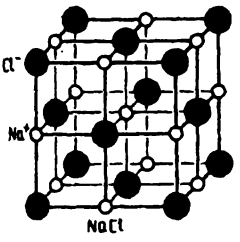
Кристаллографическая система	Характеристика элементарной ячейки	Форма элементарной ячейки
Триклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	
Моноклинная	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^0 \neq \gamma$	
Ромбическая	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Тетрагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	
Ромбоэдрическая(тригональная)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	
Гексагональная	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 60^0$	
Кубическая	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	

понятие трехмерной периодической структуры — пространственной решетки, или решетки Бравэ, представление о которой введено французским кристаллографом О. Бравэ (1811—1863). Всякая пространственная решетка может быть составлена повторением в трех различных направлениях одного и того же структурного элемента — элементарной ячейки. Всего существует 14 типов решеток Бравэ, различающихся по виду переносной симметрии. Они распределяются по семи кристаллографическим системам, или сингониям, представленным в порядке возрастающей симметрии в таблице 3. Для описания элементарных ячеек пользуются кристаллографическими осями координат, которые проводят параллельно ребрам элементарной ячейки, а начало координат выбирают в левом углу передней грани элементарной ячейки. Элементарная кристаллическая ячейка представляет собой параллелепипед, построенный на ребрах *a*, *b*, *c* с углами α, β и γ между ребрами (табл. 3). Величины *a*, *b*, *c* и α, β, γ называются параметрами элементарной ячейки и однозначно ее определяют.

5.9.2. Физический метод классификации кристаллов

В зависимости от рода частиц, расположенных в узлах кристаллической решетки, и характера сил взаимодействия между ними кристаллы разделяются на четыре типа: ионные, атомные, металлические, молекулярные.

Ионные кристаллы. В узлах кристаллической решетки располагаются поочередно ионы противоположного знака. Типичными ионными кристаллами является большинство галоидных соединений щелочных металлов (NaCl, CsCl, KBr и т. д.), а также оксидов различных элементов (MgO, CaO и т. д.). Структуры решеток двух наиболее характерных ионных кристаллов — NaCl (решетка представляет собой две одинаковые гранецентрированные кубические решетки, вложенные друг в друга; в узлах одной из этих решеток находятся ионы Na^+, в узлах другой — ионы Cl^-) и CsCl (кубическая объемно центрированная решетка — в центре каждой элементарной решетки находится ион) — показаны на рис. 40. Силы взаимодействия между ионами являются в основном электростатическими (кулоновскими). Связь, обусловленная кулоновскими силами притяжения между разноименно заряженными ионами, называется ионной (или гетерополярной). В ионной решетке нельзя выделить отдельные молекулы: кристалл представляет собой как бы одну гигантскую молекулу.



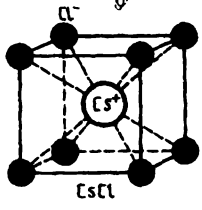


Рис. 40

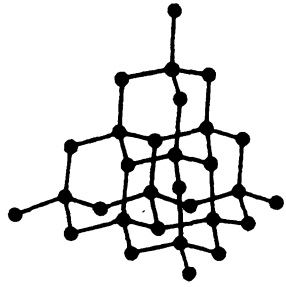


Рис. 41

Атомные кристаллы. В узлах кристаллической решетки располагаются нейтральные атомы, удерживающиеся в узлах решетки гомеополярными, или ковалентными, связями квантово-механического происхождения (у соседних атомов обобществлены валентные электроны, наименее связанные с атомом). Атомными кристаллами являются алмаз и графит (два различных состояния углерода), некоторые неорганические соединения (ZnS, BeO и т. д.), а также типичные полупроводники — германий Ge и кремний Si. Структура решетки алмаза приведена на рис. 41, где каждый атом углерода окружен четырьмя такими же атомами, которые располагаются на одинаковых расстояниях от него в вершинах тетраэдров.

Валентные связи осуществляются парами электронов, движущихся по орбиталям, охватывающим оба атома, и носят направленный характер: ковалентные силы направлены от центрального атома к вершинам тетраэдра. В отличие от графита решетка алмаза не содержит плоских слоев, что не позволяет сдвигать отдельные участки кристалла, поэтому алмаз является прочным соединением.

Металлические кристаллы. В узлах кристаллической решетки располагаются положительные ионы металла. При образовании кристаллической решетки валентные электроны, сравнительно слабо связанные с атомами, отделяются от атомов и коллективизируются: они уже принадлежат не одному атому, как в случае ионной связи, и не паре соседних атомов, как в случае гомеополярной связи, а всему кристаллу в целом. Таким образом, в металлах между положительными ионами хаотически, подобно молекулам газа, движутся "свободные" электроны, наличие которых обеспечивает хорошую электропроводность металлов. Так как металлическая связь не имеет направленного действия и положительные ионы решетки одинаковы по свойствам, то металлы должны иметь симметрию высокого порядка. Действительно, большинство металлов имеют кубическую объемно центрированную (Li,

Na, K, Rb, Cs) и кубическую гранецентрированную (Cu, Ag, Pt, Au) решетки. Чаще всего металлы встречаются в виде поликристаллов.

Молекулярные кристаллы. В узлах кристаллической решетки располагаются нейтральные молекулы вещества, силы взаимодействия между которыми обусловлены незначительным взаимным смещением электронов в электронных оболочках атомов. Эти силы называются ван-дер-ваальсовыми, так как они имеют ту же природу, что и силы притяжения между молекулами, приводящими к отклонению газов от идеальности. Молекулярными кристаллами являются, например, большинство органических соединений (парафин, спирт, резина и т. д.), инертные газы (Ne, Ar, Kr, Xe) и газы CO_2, O_2, N_2 в твердом состоянии, лед, а также кристаллы брома Br_2, йода I_2. Ван-дер-ваальсовы силы довольно слабые, поэтому молекулярные кристаллы легко деформируются.

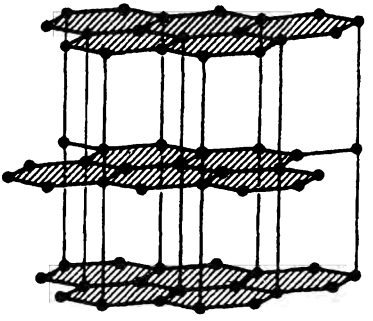


Рис. 42

В некоторых твердых телах одновременно может осуществляться несколько видов связи. Примером может служить графит (гексагональная решетка). Решетка графита (рис. 42) состоит из ряда параллельных плоскостей, в которых атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников. Расстояние между плоскостями более чем в два раза превышает расстояние между атомами шестиугольника. Плоские слои связаны друг с другом ван-дер-ваальсовыми силами. В пределах слоя три валентных электрона каждого атома углерода образуют ковалентную связь с соседними атомами углерода, а четвертый электрон, оставаясь "свободным", коллективизируется, но не во всей решетке, как в случае металлов, а в пределах одного слоя. Таким образом, в данном случае осуществляется три вида связи: гомеополярная и металлическая — в пределах одного

слоя; ван-дер-ваальсова — между слоями. Этим объясняется мягкость графита, так как его слои могут скользить друг относительно друга.

Различие в строении кристаллических решеток двух разновидностей углерода — графита и алмаза — объясняет различие в их физических свойствах: мягкость графита и твердость алмаза; графит — проводник электричества, алмаз — диэлектрик (нет свободных электронов) и т. д.

5.10. Теплоемкость твердых тел

В качестве модели твердого тела рассмотрим правильно построенную кристаллическую решетку, в узлах которой частицы (атомы, ионы, молекулы), принимаемые за материальные точки, колеблются около своих положений равновесия — узлов решетки — в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Таким образом, каждой составляющей кристаллическую решетку частице приписывается три колебательных степени свободы, каждая из которых, согласно закону равнораспределения энергии по степеням свободы (см. раздел 3.1), обладает энергией kT. Внутренняя энергия моля твердого тела

$$U_m = 3N_A kT = 3RT,$$

где N_A — постоянная Авогадро; $N_A k = R$ (R — молярная газовая постоянная). Молярная теплоемкость твердого тела

$$C_V = \frac{dU_m}{dT} = 3R = 25 \text{ Дж/(моль К)}, \qquad (5.23)$$

т. е. молярная (атомная) теплоемкость химически простых тел в кристаллическом состоянии одинакова (равна $3R$) и не зависит от температуры. Этот закон был эмпирически получен французскими учеными П. Дюлонгом (1785—1838) и Л. Пти (1791—1820) и носит название **закона Дюлонга и Пти**.

Если твердое тело является химическим соединением (например, NaCl), то число частиц в моле не равно постоянной Авогадро, а равно nN_A, где n — число атомов в молекуле (для NaCl число частиц в моле равно $2N_A$, так, в одном моле NaCl содержится N_A атомов Na и N_A атомов Cl). Таким образом, молярная теплоемкость твердых химических соединений

$$C_V = 3nR \approx 25n \text{ Дж/(моль К)},$$

т. е. равна сумме атомных теплоемкостей элементов, составляющих это соединение.

Таблица 4

Сравнительная таблица теоретического экспериментального значения теплоемкости веществ

Вещество	С, Дж/(моль К)	
	Теоретическое значение	Экспериментальное значение
Алюминий Al	25	25,5
Алмаз C	25	5,9
Бериллий Be	25	15,6
Бор B	25	13,5
Железо Fe	25	26,8
Серебро Ag	25	25,6
NaCl	50	50,6
AgCl	50	50,9

Как показывают опытные данные (табл. 4), для многих веществ закон Дюлонга и Пти выполняется с довольно хорошим приближением, хотя некоторые вещества (C, Be, B) имеют значительные отклонения от вычисленных теплоемкостей. Кроме того, так же как и в случае газов (см. раздел 3.4), опыты по измерению теплоемкости твердых тел при низких температурах показали, что она зависит от температуры (рис. 43). Вблизи нуля Кельвин теплоемкость тел пропорциональна T^3, и только при достаточно высоких температурах, характерных для каждого вещества, выполняется условие (5.23). Алмаз, например, имеет теплоемкость, равную $3R$ при 1800 K. Однако для большинства твердых тел комнатная температура является уже достаточно высокой.

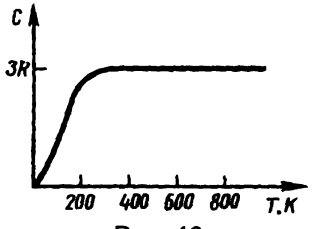


Рис. 43

5.11. Аморфные тела

Для кристаллизации жидкого вещества необходимо наличие так называемых центров кристаллизации — кристаллических зародышей, которыми могут быть не только кристаллики образующегося вещества, но и примеси, а также пыль, сажа и т. д. Отсутствие центров кристаллизации в чистой жидкости затрудняет образование микроскопических кристалликов, и вещество, оставаясь в жидком состоянии, охлаждается до температуры, меньшей температуры кристаллизации, при этом образуется переохлажденная жидкость. При сильном переохлаждении начинается спонтанное образование центров кристаллизации и вещество кристаллизуется довольно быстро.

Из-за большой вязкости сильно переохлажденные жидкости теряют текучесть, приобретая, как и твердые тела, форму. Эти тела получили название аморфных твердых тел; к ним относятся смолы, воск, сургуч, стекло. **Аморфные тела** – твердые тела, характеризующиеся изотропией физических свойств, обусловленной неупорядоченным расположением атомов и молекул. Для них, как и для жидкостей, характерен ближний порядок в расположении частиц; но в отличие от жидкостей подвижность частиц довольно мала. Особенностью аморфных тел является отсутствие у них определенной точки плавления, т. е. невозможно указать определенную температуру, выше которой можно было бы констатировать жидкое состояние, а ниже — твердое. Из опыта известно, что в аморфных телах со временем может наблюдаться процесс кристаллизации, например, в стекле появляются кристаллики; оно, теряя прозрачность, начинает мутнеть и превращаться в поликристаллическое тело.

В последнее время широкое распространение в народном хозяйстве получили полимеры — аморфные тела, молекулы которых состоят из большого числа одинаковых длинных молекулярных цепочек, соединенных химическими (валентными) связями. К полимерам относятся как естественные (крахмал, белок, каучук, клетчатка и др.), так и искусственные (пластмасса, резина, полистирол, лавсан, капрон и др.) вещества. Полимерам присущи прочность и эластичность; некоторые полимеры выдерживают растяжение, в 5—10 раз превышающее их первоначальную длину. Это объясняется тем, что длинные молекулярные цепочки могут при деформации либо сворачиваться в плотные клубки, либо вытягиваться в прямые линии. Эластичность полимеров проявляется только в определенном интервале температур, ниже которого они становятся твердыми и хрупкими, а выше — пластичными. Хотя синтетических полимерных материалов создано очень много

(искусственные волокна, заменители кожи, строительные материалы, заменители металлов и др.), но теория полимеров до настоящего времени полностью не разработана. Ее развитие определяется запросами современной техники, требующей синтеза полимеров с заранее заданными свойствами.

5.12. Фазовые переходы

Фазой вещества называется термодинамически равновесное состояние вещества, отличающееся по физическим свойствам от других возможных равновесных состояний того же вещества. Если, например, в закрытом сосуде находится вода, то эта система является двухфазной: жидкая фаза — вода; газообразная фаза — смесь воздуха с водяными парами. Если в воду бросить кусочки льда, то эта система станет трехфазной, в которой лед является твердой фазой. Часто понятие "фаза" употребляется в смысле агрегатного состояния, однако надо учитывать, что оно шире, чем понятие "агрегатное состояние". В пределах одного агрегатного состояния вещество может находиться в нескольких фазах, отличающихся по своим свойствам, составу и строению (лед, например, встречается в пяти различных модификациях — фазах). Переход вещества из одной фазы в другую — фазовый переход — всегда связан с качественными изменениями свойств вещества. Примером фазового перехода могут служить изменения агрегатного состояния вещества или переходы, связанные с изменениями в составе, строении и свойствах вещества (например, переход кристаллического вещества из одной модификации в другую). Различают фазовые переходы первого и второго рода.

5.12.1. Фазовые переходы I рода

Фазовый переход I рода (например, плавление, кристаллизация и т.д.) сопровождается поглощением или выделением теплоты, называемой теплотой фазового перехода. Фазовые переходы I рода характеризуются постоянством температуры, изменениями энтропии и объема. Объяснить это можно следующим образом. Например, при плавлении телу нужно сообщить некоторое количество теплоты, чтобы вызвать разрушение кристаллической решетки. Подводимая при плавлении теплота идет не на нагрев тела, а на разрыв межатомных связей, поэтому плавление протекает при постоянной температуре. В подобных переходах — из более упорядоченного кристаллического состояния в менее упорядоченное жидкое состояние — степень

беспорядка увеличивается, т. е., согласно *второму началу термодинамики*, этот процесс связан с возрастанием энтропии системы. Если переход происходит в обратном направлении (кристаллизация), то система теплоту выделяет.

5.12.2. Фазовые переходы II рода

Фазовые переходы, не связанные с поглощением или выделением теплоты и изменением объема, называются фазовыми переходами II рода. Эти переходы характеризуются постоянством объема и энтропии, но скачкообразным изменением теплоемкости. Примерами фазовых переходов II рода являются: переход ферромагнитных веществ (железа, никеля) при определенных давлении и температуре в парамагнитное состояние; переход металлов и некоторых сплавов при температуре, близкой к 0 K, в сверхпроводящее состояние, характеризуемое скачкообразным уменьшением электрического сопротивления до нуля; превращение обыкновенного жидкого гелия (гелия I) при T = 2,9 K в другую жидкую модификацию (гелий II), обладающую свойствами сверхтекучести.

5.13. Диаграмма состояния. Тройная точка

Если система является однокомпонентной, т. е. состоящей из химически однородного вещества или его соединений, то понятие фазы совпадает с понятием агрегатного состояния. Согласно разделу 5.1, одно и то же вещество в зависимости от соотношения между удвоенной средней энергией, приходящейся на одну степень свободы хаотического (теплового) движения молекул, и наименьшей потенциальной энергией взаимодействия молекул может находиться в одном из трех агрегатных состояний: твердом, жидком или газообразном. Это соотношение, в свою очередь, определяется внешними условиями — температурой и давлением. Следовательно, фазовые превращения также определяются изменениями температуры и давления.

Для наглядного изображения фазовых превращений используется диаграмма состояния (рис. 44), на которой в координатах p, T задается зависимость между температурой фазового перехода и давлением в виде кривых кипения (КИ), плавления (КП) и сублимации (КС), разделяющих поле диаграммы на три области, соответствующие условиям существования твердой (ТТ), жидкой (Ж) и газообразной (Г) фаз. Кривые на диаграмме называются кривыми фазового равновесия, каждая точка на них соответствует условиям равновесия двух

сосуществующих фаз: КП — твердого тела и жидкости, КИ — жидкости и газа, КС — твердого тела и газа.

Точка, в которой пересекаются эти кривые и которая, следовательно, определяет условия (температуру $T_{тр}$ и соответствующее ей равновесное давление $p_{тр}$) одновременного равновесного сосуществования трех фаз вещества, называется **тройной точкой**. Каждое вещество имеет только одну тройную точку. Тройная точка воды соответствует температуре 273,16 К (или температуре 0,01°С по шкале Цельсия) и является основной реперной точкой для построения термодинамической температурной шкалы.

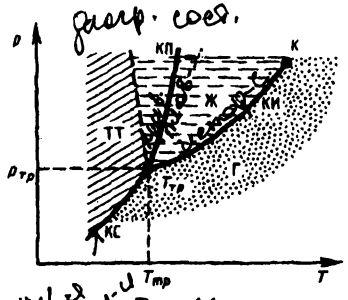


Рис. 44

Термодинамика дает метод расчета кривой равновесия двух фаз одного и того же вещества. Согласно уравнению Клапейрона — Клаузиуса, производная от равновесного давления по температуре равна

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_2 - V_1)}, \qquad (5.24)$$

где L — теплота фазового перехода; $(V_2 — V_1)$ — изменение объема вещества при переходе его из первой фазы во вторую; T — температура перехода (процесс изотермический).

Уравнение Клапейрона — Клаузиуса позволяет определить наклоны кривых равновесия. Поскольку L и T положительны, наклон задается знаком $V_2 — V_1$. При испарении жидкостей и сублимации твердых тел объем вещества всегда возрастает, поэтому, согласно формуле (5.24), $dp/dT > 0$; следовательно, в этих процессах повышение температуры приводит к увеличению давления, и наоборот. При плавлении большинства веществ объем, как правило, возрастает, т. е. $dp/dT > 0$; следовательно, увеличение давления приводит к повышению температуры плавления (сплошная КП на рис. 44). Для некоторых же веществ (H_2O, Ge, чугун и др.) объем жидкой фазы меньше объема твердой фазы, т. е. $dp/dT < 0$; следовательно, увеличение давления сопровождается понижением температуры плавления (штриховая линия на рис. 44).

Диаграмма состояния, строящаяся на основе экспериментальных данных, позволяет судить, в каком состоянии находится данное вещество при определенных p и T, а также какие фазовые переходы будут

происходить при том или ином процессе. Например, при условиях, соответствующих точке 1 (рис. 45), вещество находится в твердом состоянии, точке 2 — в газообразном, а точке 3 — одновременно в жидком и газообразном состоянии. Допустим, что вещество в твердом состоянии, соответствующем точке 4, подвергается изобарному нагреванию, изображенному на диаграмме состояния горизонтальной штриховой прямой 4—5—6. Из рисунка видно, что при температуре, соответствующей точке 5, вещество плавится, при более высокой температуре, соответствующей точке 6, — начинает превращаться в газ. Если же вещество находится в твердом состоянии, соответствующем точке 7, то при изобарном нагревании (штриховая прямая 7—8) кристалл превращается в газ, минуя жидкую фазу. Если вещество находится в состоянии, соответствующем точке 9, то при изотермическом сжатии (штриховая прямая 9—10) оно пройдет следующие три состояния: газ — жидкость — кристаллическое состояние.

На диаграмме состояний (см. рис. 44 и 45) видно, что кривая испарения заканчивается в критической точке К. Поэтому возможен непрерывный переход вещества из жидкого состояния в газообразное и обратно в обход критической точки, без пересечения кривой испарения (переход 11—12 на рис. 45), т. е. такой переход, который не сопровождается фазовыми превращениями. Это возможно благодаря тому, что различие между газом и жидкостью является чисто количественным. Переход же кристаллического состояния в жидкое или газообразное может быть только скачкообразным (в результате фазового перехода), поэтому кривые плавления и сублимации не могут обрываться, как это имеет место для кривой испарения в критической точке. Кривая плавления уходит в бесконечность, а кривая сублимации идет в начало координат.

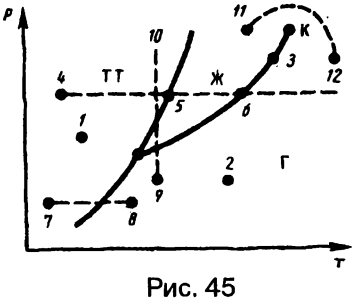


Рис. 45

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. *Составьте логическую схему базы знаний по теме юниты.*

2. Заполните таблицу физическими величинами, указанными в разделе 2.

Величины, описывающие одну молекулу		Величины, характеризующие газ	
Обозначение	Единицы измерения	Обозначение	Единицы измерения

3. Расставьте хронологически персоналии, приведенные в тексте юниты. Укажите их вклад в развитие молекулярной физики и термодинамики.

4. Термодинамика, являясь научной теорией, включает в себя следующие части: 1) опытные факты; 2) модели; 3) физические величины; 4) исходные принципы (законы); 5) частные законы и следствия; 6) эксперимент и наблюдения, проверяющие законы; 7) границы применимости.

Используя тематический обзор, выпишите тематические понятия, соответствующие каждому разделу.

ТРЕНИНГ УМЕНИЙ

1. Пример выполнения упражнения тренинга на умение 1

Задание

В двух сосудах одинакового объема находятся вода и ртуть. Сравните число атомов в этих жидкостях.

Решение

Заполните таблицу, пользуясь алгоритмом, указанным в перечне для умения № 1

№ п/п	Алгоритм	Конкретное соответствие данной ситуации предложенному алгоритму
1	По известным из таблицы Д.И. Менделеева относительным атомным массам определить относительную молекулярную, а затем молярную массу по формуле $M = 10^{-3}M_r$ кг/моль, где M – молярная, M_r – относительная атомная (молекулярная) масса.	Молярная масса воды $M_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; молярная масса ртути $M_2 = 0{,}2006$ кг/моль. Масса воды $m_1 = \rho_1 V$; масса ртути $m_2 = \rho_2 V$, где $\rho_1 = 1000$ кг/м^3 — плотность воды, а $\rho_2 = 13\,600$ кг/м^3 — плотность ртути.
2	Определить: • количество вещества $\nu = \frac{m}{M}$; • число атомов (молекул) в нем $N = \frac{m}{M} N_A$; • определить массу отдельных молекул $m_0 = \frac{M}{N_A}$	Вода содержит $N = \frac{m_1}{M_1} N_A$ молекул или $N_1 = \frac{3m_1}{M_1} N_A$ атомов, а ртуть содержит $N_2 = \frac{m_2}{M_2} N_A$ атомов. $\frac{N_1}{N_2} = \frac{3\rho_1 V N_A M_2}{M_1 \rho_2 V N_A} = \frac{3 \cdot 1000 \cdot 0.2006}{1.8 \cdot 10^{-3} \cdot 13600} \approx 25$ Число атомов в воде примерно в 25 раз больше, чем в ртути.

Выполните самостоятельного следующие задания

Задание 1.1

Определите, какое количество вещества содержится в слитке серебра массой 5,4 кг.

$\nu = \frac{m}{M} = \frac{5{,}4}{0{,}108} = 0{,}05 \approx 50$ моль.

задача верна 4+

Задание 1.2

В озеро средней глубиной 20 м и площадью поверхности 10 км^2 бросили кристаллик поваренной соли массой 0,01 г. Сколько атомов хлора оказалось бы в капле воды объемом 10 мм^3, взятой из озера, если считать, что соль после растворения равномерно распределилась в озере?

$h = 20\ м$

$S = 10\ км^2 = 10^7\ м^2$

$NaCl$ (соль) – раствор.

$m = 0{,}01\ г = 10^{-5}\ кг$

$V_1 = 10\ мм^3 = 10^{-8}\ м^3$

найти $Cl = N_{Cl} = ?$

$N_{Cl} = n_{Cl} \cdot V_1$

n_{Cl} – концентр.

$n_{Cl} = \frac{n}{V}$

N – объем мол.

$n = \frac{N}{V}$

$V = Sh$

$N = \nu N_a$

$\nu = \frac{m}{M}$

$N = \frac{m}{M} \cdot N_a$

$n = \frac{m \cdot N_a}{MSh}$

$n_{Cl} = \frac{m N_a}{MSh}$

$N_{Cl} = \frac{m N_a V_1}{MSh}$.

Задание 1.3

Определите, сколько атомов углерода, содержится в графитовом стержне длиной l = 10 см и площадью сечения S = 4 мм^2. Плотность графита $\rho = 1{,}6 \cdot 10^3$ кг/м^3.

$l = 10\ см = 0{,}1\ м$

$S = 4\ мм^2 = 4 \cdot 10^{-6}\ м^2$

$\rho = 1{,}6 \cdot 10^3\ кг/м^3$

$N = ?$

$M = 1{,}2 \cdot 10^{-2}\ кг/моль$

$N = \frac{\rho \cdot l \cdot S}{N_a}$

$V = \frac{S}{l}$

$N = \nu N_a$

$\nu = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M} = \frac{\rho l S}{M}$

$N = \frac{\rho l S N_a}{M} = \frac{1{,}6 \cdot 10^3 \cdot 10^{-1} \cdot 4 \cdot 10^{-6} \cdot 6 \cdot 10^{23}}{1{,}2 \cdot 10^{-2}} = 32 \cdot 10^{21} = 3{,}2 \cdot 10^{22}$.

2. Пример выполнения упражнения тренинга на умение 2

Задание

Сосуд объемом V = 100 л разделен пополам полупроницаемой

перегородкой. В начальный момент времени в одной половине сосуда находился водород, масса которого m_1= 2 г, а во второй — 1 моль азота. Определите давления, установившйеся по обе стороны перегородки, если она может пропускать водород. Температура в обеих половинах одинакова и постоянна: t = 127 °С.

Решение

Заполните таблицу, пользуясь алгоритмом, указанным в перечне для умения № 2

№ п/п	Алгоритм	Конкретное соответствие данной ситуации предложенному алгоритму
1	Установить, какие газы участвуют в тех или иных процессах и отметить каждое состояние газа.	Так как водород свободно проходит через перегородку, то он распространяется по всему сосуду. В той части сосуда, в которой вначале был только водород, он и в дальнейшем останется в чистом виде. После установления состояния равновесия во второй половине находятся водород и азот.
2	Для каждого состояния каждого газа составить уравнение Менделеева – Клапейрона. Если дается смесь газов, то это уравнение составляется для каждого компонента. Связь между значениями давления отдельных газов и результирующим давлением устанавливается законом Дальтона.	Запишем уравнение Менделеева – Клапейрона для водорода после установления состояния равновесия $p_1 V = \frac{m_1}{M_1} RT$, где M_1 = 2 • 10^{-8} кг/моль — молярная масса водорода. Давление в части сосуда с водородом станет равным $p_1 = \frac{m_1}{M_1 V} RT \approx 33 кПа$. Для азота уравнение Менделеева— Клапейрона имеет вид $p_2 \frac{V}{2} = RT$, где p_2 — давление азота. Полное давление p согласно закону Дальтона складывается из парциальных давлений p_1 и p_2,
3	Записать математически дополнительные условия задачи и решить полученную систему уравнений относительно искомой величины.	$p = p_1 + p_2 = \left(\frac{m_1}{M_1} + 2 \right) \frac{RT}{V} \approx 0,1 МПа$

Выполните самостоятельно следующие задания:

Задание 2.1

Вертикальный цилиндр, закрытый подвижным поршнем, содержит газ массой m = 0,012 кг. При температуре t_1 = 177 °С объем газа равен V_1 = 4 л. При какой температуре t_2 плотность этого газа будет равна ρ_2 = 5, 3 кг/м³?

$m = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ кг
$T_1 = 177°C = 450$ K
$V_1 = 4$ л $= 4 \cdot 10^{-3}$ м³
$\rho_2 = 5{,}3$ кг/м³
$T_2 = ?$
$p = const$.

На основ. газ-на бой-Люссака $\frac{V}{T} = const$ =

$= \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$

$T_2 = \frac{T_1 V_2}{V_1}$

$\rho_2 = \frac{m}{V_2}$

$T_2 = \frac{T_1 m}{V_1 \rho_2} = \frac{450 \cdot 1{,}2 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-3} \cdot 5{,}3} = \frac{5{,}4 \cdot 10^3}{21{,}2} = 0{,}2547 = 0{,}25 \cdot 10^3 = 255$ K

$V_2 = \frac{m}{\rho_2}$ $t_2 = -18°C$.

Задание 2.2

Манометр на баллоне с газом в помещении с температурой t_1 = 17 °С показывает давление p = 240 кПа. На улице показание манометра уменьшилось на Δp = 40 кПа. Найдите температуру наружного воздуха, если атмосферное давление p_0 = 100 кПа.

Задание 2.3

Плотность смеси азота и водорода при температуре t = 47 °С и давлении p = 2 атм равна ρ = 0,3 г/л. Найдите концентрации молекул азота и водорода в смеси.

3. Пример выполнения упражнения тренинга на умение 3

Задание

После опускания в воду, имеющую температуру t_1 = 10 °С, тела, нагретого до температуры t_2 = 100 °С, через некоторое время установилась общая температура t = 40 °С. Какой станет температура воды t', если, не вынимая первого тела, в нее опустить еще одно такое же тело, нагретое тоже до температуры t_2 = 100 °С?

Решение

Заполните таблицу, пользуясь алгоритмом, указанным в перечне для умения № 3

№ п/п	Алгоритм	Конкретное соответствие данной ситуации предложенному алгоритму
1	Установить, у каких тел внутренняя энергия уменьшается, а у каких увеличивается.	Пренебрежем нагреванием сосуда и тепловыми потерями. Внутренняя энергия тел уменьшается, внутренняя энергия воды увеличивается.
2	Установить, происходит ли в процессе теплообмена агрегатное превращение.	Агрегатного превращения в процессе теплообмена не происходит.
3	Составить уравнения: • $Q_{\text{получ}} = \sum_{i=1}^{n} \Delta u'_i$ для тел, энергия которых уменьшается; • $Q_{\text{отд}} = \sum_{i=1}^{n} \Delta u_i$, для тел, энергия которых увеличивается. Если задан КПД, то его нужно ставить сомножителем перед $Q_{\text{отд}}$.	После опускания первого тела $c_B m_B (t - t_1) + c_T m_T (t - t_2) = 0$, где c_B и c_T — удельные теплоемкости воды и тела, а m_B и m_T — массы воды и тела. После опускания еще одного такого же тела имеем $c_B m_B (t' - t) + c_T m_T (t' - t) + c_T m_T (t' - t_2) = 0$.
4	Согласно закону сохранения энергии приравнять полученные суммы.	$c_B m_B (t - t_1) = c_T m_T (t_2 - t)$ $c_B m_B (t' - t) = c_T m_T (t_2 + t - 2t')$ После почленного деления второго уравнения на первое получим $\frac{t' - t}{t - t_1} = \frac{t_2 + t - 2t'}{t_2 - t}$. Отсюда $t' = \frac{t_2(2t - t_1) - t_1 t}{t_2 + t - 2t_1} \approx 55^0 C$.

Выполните самостоятельно следующие задания:

Задание 3.1

В калориметр теплоемкостью C = 63 Дж/К было налито масло массой m_1 = 250 г при температуре t_1 = 12 °С. После опускания в масло медного тела массой m_2 = 500 г при температуре t_2 = 100 °С установилась температура t = + 33 °С. Какова удельная теплоемкость c_1 масла по данным опыта? Удельная теплоемкость меди c_2 = 380 Дж/(кг К).

$C = 63$ Дж/К
$m_1 = 250\,г = 0{,}25$ кг
$t_1 = 12\,^\circ C$
$m_2 = 500\,г = 0{,}5$ кг (Cu)
$t_2 = 100\,^\circ C$
$t = +33\,^\circ C$
$c_2(Cu) = 380$ Дж/кг
$c_1 = ?$

$C = m_к c_к$.

$Q = Q_1 + Q_к$

$Q_2 = c_2 m_2 (t_2 - t)$

$Q_1 = c_1 m_1 (t - t_1)$

$Q_к = C(t - t_1)$

$c_2 m_2 (t_2 - t) = c_1 m_1 (t - t_1) + C(t - t_1)$

$c_2 m_2 (t_2 - t) - C(t - t_1) = c_1 m_1 (t - t_1)$

$$c_1 = \frac{c_2 m_2 (t_2 - t) - C(t - t_1)}{m_1 (t - t_1)} = \frac{380 \cdot 0{,}5 (100 - 33) - 63 \cdot 21}{0{,}25 \cdot 21} = \frac{12730 - 1323}{5{,}25} = \frac{11407}{5{,}25}$$

Задание 3.2

В калориметре находится 1 кг льда при температуре t_1 = -40°С. В калориметр напускают 1 кг пара при t_2 = 120 °С. Определить установившуюся температуру и фазовое состояние системы. Нагреванием калориметра пренебречь. Удельные теплоемкости льда, пара и воды соответственно равны $c_л$ = 2,1 кДж/(кг К), $c_п$ = 2,2 кДж/(кг К), $c_в$ = 4,2 кДж/(кг К), теплота парообразования $r_п$ = 2,26 МДж/кг, теплота плавления $\lambda_л$ = 0,33 МДж/кг.

Задание 3.3

Кусок льда массой 5 кг при температуре -30°С опустили в воду, имеющую температуру 70°С. Масса воды 20 кг. Какую температуру будет иметь вода, когда весь лед растает? Удельная теплоемкость воды

$4{,}2 \cdot 10^3$ Дж/кг К, льда – $2{,}1 \cdot 10^3$ Дж/(кг К), а удельная теплота плавления льда $3{,}4 \cdot 10^5$ Дж/(кг К). Теплообменом с окружающей средой можно пренебречь.

4. Пример выполнения упражнения тренинга на умение 4

Задание

Пусть азот нагревается при постоянном давлении. Зная, что масса азота 280 г, количество затраченного тепла равно 600 Дж и C_v равно 745 Дж/(кг К), определить повышение температуры азота.

Решение

Заполните таблицу, пользуясь алгоритмом, указанным в перечне для умения № 4

№ п/п	Алгоритм	Конкретное соответствие данной ситуации предложенному алгоритму
1	Выделить отдельные состояния газа и записать параметры для этих состояний.	Рассмотрим два состояния газа с параметрами p, V_1, T_1, и p, V_2, T_2.
2	Записать уравнения для выделенных состояний.	Согласно уравнению Менделеева — Клапейрона имеем $pV_1 = \frac{m}{M}RT_1$, $\mathrm{pV_2 = \frac{m}{M}RT_2}$, где M — молярная масса газа.
3	Определить процессы перехода газа.	Процесс изобарический $A' = \frac{m}{M}R(T_2 - T_1) = \frac{m}{M}R\Delta T$.
4	Записать выражение первого начала термодинамики для каждого процесса.	$Q = \Delta U + A$ $\Delta U = Cvm\ \Delta T$. Следовательно, $Q = m\ \Delta T(Cv + R/M)$.
5	Составить систему уравнений, проверить число неизвестных и решить ее.	$\Delta T = Q/m(Cv + R/M) = 2{,}1$ К.

Выполните самостоятельно следующие задания:

Задание 4.1

При изобарном расширении некоторого количества идеального газа он совершает работу A = 4000 Дж. Определите количество теплоты Q_1, полученное газом. Молярная теплоемкость газа при постоянном давлении Cp = 21 Дж/(моль К).

Задание 4.2

В теплоизолированном цилиндре с поршнем находится азот массой m = 0,2 кг при температуре t_1 = 20 °С. Азот, расширяясь, совершает работу A' = 4470 Дж. Найдите изменение внутренней энергии азота и его температуру t_2 после расширения. Удельная теплоемкость азота при постоянном объеме c_v = 745 Дж/(кг К).

Задание 4.3

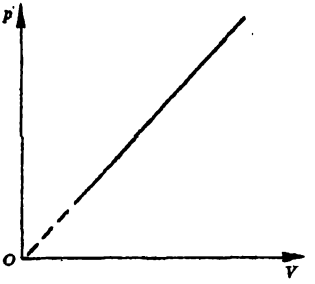
Масса m идеального газа, находящегося при температуре T, охлаждается изохорически так, что давление падает в n раз. Затем газ расширяется при постоянном давлении. В конечном состоянии его

температура равна первоначальной. Определить совершенную газом работу. Молярная масса газа M.

5. Пример выполнения упражнения тренинга на умение 5

Задание

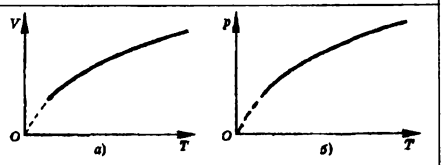
На рисунке изображен график изменения состояния *идеального газа* в координатах p, V. Вычертите графики этого процесса в координатах V, T и p, T.



Решение

Заполните таблицу, пользуясь алгоритмом, указанным в перечне для умения № 5

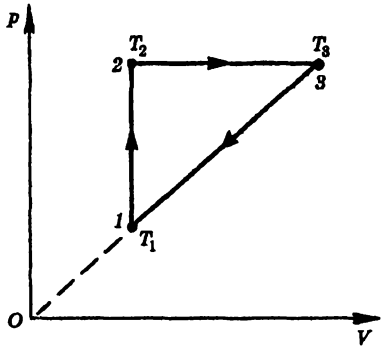
№ п/п	Алгоритм	Конкретное соответствие данной ситуации предложенному алгоритму
1	2	3
1	Определить функциональную зависимость параметра по оси Y от параметра по оси X по виду графика	Из рисунка следует, что давление газа p и его объем V находятся в прямой пропорциональной зависимости $p = kV$, где k — постоянный коэффициент.
2	Подставить эту функцию в уравнение Менделеева-Клапейрона, выразить необходимый параметр.	Подставив значение давления в уравнение Менделеева — Клапейрона, получим $kV^2 = \frac{m}{M}RT$ или $V^2 = \frac{m}{Mk}RT$.

1	2	3
3	Построить график.	 Уравнение — это уравнение параболы, ось симметрии которой совпадает с осью T. Следовательно, в координатах V, T искомый график имеет вид, показанный на рис. а. Аналогично получим график этого процесса в координатах p, T (рис.б).

Выполните самостоятельно следующие задания

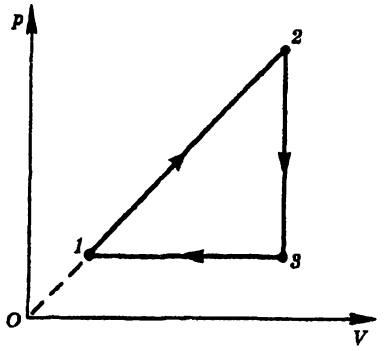
Задание 5.1

Газ последовательно переводится из состояния 1 с температурой T_1 в состояние 2 с температурой T_2, а затем в состояние 3 с температурой T_3 и возвращается в состояние 1. Определите температуру T_3, если процессы изменения состояния происходили так, как это показано на графике, а температуры T_1 и T_2 известны.



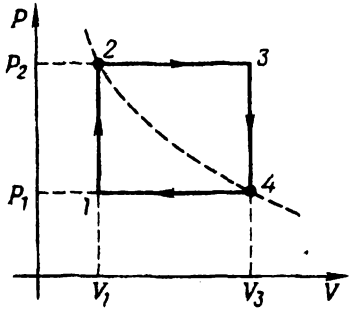
Задание 5.2

На рисунке показан график изменения состояния идеального газа в координатах p, V. Представьте этот процесс на графиках в координатах V, T и p, T.



Задание 5.3

На рисунке показан график изменения состояния идеального газа в координатах p, V. Представьте этот процесс на графиках в координатах V, T и p, T.



6. Пример выполнения упражнения тренинга на умение 6

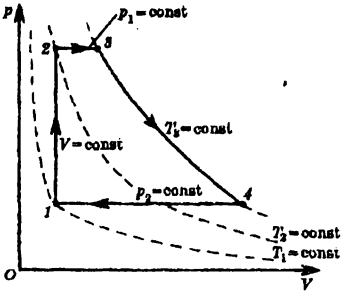
Задание

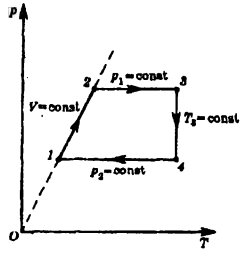
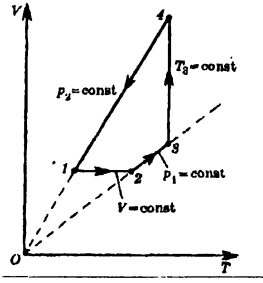
В цилиндре под поршнем находится газ, состояние которого меняется следующим образом: при переходе из состояния 1 в состояние 2 давление увеличивается при постоянном объеме V; при переходе 2-3 увеличивается объем при постоянном давлении p_1; переход 3-4 происходит с увеличением объема при постоянной температуре; при переходе 4-1 газ возвращается к первоначальному состоянию при постоянном давлении p_1. Изобразите в координатах p, V, p, T и V, T

графики изменения состояния газа и определите, при каких процессах газ получает теплоту, при каких отдает; как при этом меняется температура и какая работа совершается газом.

Решение

Заполните таблицу, пользуясь алгоритмом, указанным в перечне для умения № 6

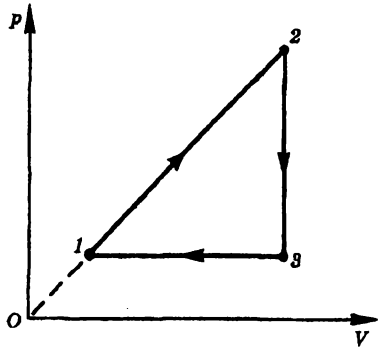
№ п/п	Алгоритм	Конкретное соответствие данной ситуации предложенному алгоритму
1	2	3
1	Проанализировать каждый процесс по плану: • Название ; • Изменение параметров; • Подводится или отводится теплота; • Совершает ли газ работу; • Как изменяется внутренняя энергия.	График изменения состояния в координатах p, V приведен на рисунке.  Процесс 1-2 • нагревание при постоянном объеме; • температура и давление увеличиваются ($T_2 > T_1$; $P_1 > P_2$); • к газу подводится некоторое количество теплоты ($Q > 0$); • работы газ не совершает (V = const, $A_1 = 0$); • внутренняя энергия увеличивается ($\Delta U > 0$). Процесс 2-3 • изобарное расширение; • температура и объем увеличиваются ($T_3 > T_2$; $V_2 > V_3$); • газ совершает положительную работу ($A'_2 > 0$). Это видно из формулы $A'_2 = p_1 (V_3 - V_2)$. • Так как температура увеличивается, то внутренняя энергия тоже увеличивается, т.е. $\Delta U > 0$.

1	2	3
		• Поэтому из первого закона термодинамики в форме $Q = \Delta U + A'_2$ следует, что $Q > 0$, и при этом процессе к газу подводится некоторое количество теплоты. Процесс 3-4 • Изотермическое расширение; • температура остается постоянной, объем увеличивается, а давление уменьшается; • газ совершает положительную работу, так как он расширяется ($A'_3 > 0$); • для изотермического процесса первый закон термодинамики имеет вид $Q = A'_3$; поэтому $Q > 0$, т.е. теплота поглощается газом; • внутренняя энергия не изменяется. Процесс 4-1 • изобарное сжатие • объем уменьшается ($V_1 < V_4$); температура уменьшается ($T_1 < T_4$); • газ совершает отрицательную работу: $A'_4 = p_2(V_1 - V_4)$; • так как газ охлаждается, то его внутренняя энергия уменьшается ($\Delta U < 0$); следовательно, как видно из первого закона термодинамики: $Q = \Delta U + A'_4$, газ отдает некоторое количество теплоты окружающим телам ($Q < 0$).
2	Учитывая анализ и вид графиков отдельных изопроцессов перестроить графики цикла.	 

Выполните самостоятельно следующие задания:

Задание 6.1

В цилиндре под поршнем находится газ, состояние которого изменяется так, как показано на рисунке. Изобразите в координатах *P*, *T* и *V*, *T* графики изменения состояния газа и определите, при каких процессах газ получает теплоту, при каких отдает; как при этом меняется температура и какая работа совершается газом.

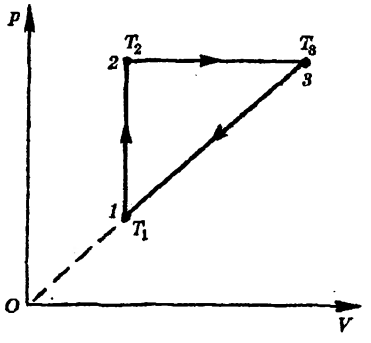


Задание 6.2

В цилиндре под поршнем находится газ, состояние которого изменяется так, как показано на рисунке. Изобразите в координатах *p*, *T* и *V*, *T* графики изменения состояния газа и определите, какая работа совершается газом за цикл, если известно,что точки 2 и 4 лежат на одной изотерме.

Задание 6.3

В цилиндре под поршнем находится газ, состояние котор изменяется так, как показано на рисунке. Изобразите в координатах T и V, T графики изменения состояния газа и определите, при ка процессах газ получает теплоту, при каких отдает; как при этом меняет температура и какая работа совершается газом.



Рабочий учебник содержит:

понятий – 48
умений – 6
линков – 243

Изд. лиц. ЛР № 071765 от 07.12.1998
Казахстанско-Российский университет
Уч.-изд. л. 7,5 Тираж 609